KOHLENMONOXID HYDRIERUNG AN OSMIUMKATALYSATOREN

Elmee T. Alizo de Delgado

Diss
München
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534901_0003

KOHLENMONOXID HYDRIERUNG AN OSMIUMKATALYSATOREN

Inaugural-Dissertation zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Elmee T. Alizo de Delgado
aus Venezuela

München 1984

1. Referent: Prof. Dr. H. Knözinger

2. Referent: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 24.05.1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1979 bis August 1983 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Knözinger durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Knözinger danke ich herzlich für die Stellung des Themas und die zahlreichen Diskussionen und Anregungen zu dieser Arbeit.

Der Fundacion Gran Mariscal Ayacucho Caracas, Venezuela, danke ich für die finanzielle Unterstützung.
Weiterhin danke ich der Facultat Ingenieria Universidad Central de Venezuela, Caracas, für die Genehmigung meines Aufenthalts im Ausland.
Mein Dank gilt ferner allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit. Herrn Dr.B.Tescher (Fritz Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin) bin ich für die Durchführung der TEM-Analyse dankbar. Herrn Prof. Dr. F. Lux, Institut für Radiochemie der Technischen Universität München, danke ich für die Osmiumanalyse.

Meiner Familie und Eladio

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Experimentelle Methoden	5
2.1	Infrarotspektroskopie	5
2.1.1	Apparatur	5
2.1.2	Prinzip der Meßmethode	5
2.2	TPDE- und TPR-Technik	7
2.2.1	Einführung	7
2.2.2	Prinzip der TPDE-, TPR-Apparatur	8
2.2.2.1	Die Gasversorgung	11
2.2.2.2	Strömungsregler, Strömungsmesser	11
2.2.2.3	Gas-Chromatograph	11
2.2.2.4	Reaktor und Ofen	12
2.2.2.5	Gasprobeneinlaßventil	12
2.2.2.6	Pd-Zelle	14
2.2.2.7	Schreiber	15
2.2.3	Durchführung der Messungen	16
2.2.3.1	TPDE-Experiment	18
2.2.3.2	TPR-Experiment	19
2.2.3.3	Katalytische Experimente unter isothermen Bedingungen	19
3.	Herstellung der Katalysatoren	22
3.1	Verwendete Chemikalien	22
3.2	Herstellung einiger Träger	23
3.2.1	Herstellung von CeO_2	23
3.2.2	Herstellung von Nb_2O_5	24
3.2.3	Herstellung des La_2O_3	24
3.3	Thermische Vorbehandlung der Träger	25

		Seite
3.4	Fixierung von $Os_3(CO)_{12}$ Cluster auf den Oxiden	26
4.	Untersuchung an $Os_3(CO)_{12}/\gamma\text{-}Al_2O_3$	28
4.1	Einführung	28
4.2	IR-Untersuchung (im geschlosenen System)	29
4.2.1	Experimentelle Ergebnisse	29
4.2.1.1	Thermische Zersetzung in Vakuum	29
4.2.1.2	Behandlung mit CO	32
4.2.1.3	Behandlung mit H_2	35
4.2.1.4	Behandlung mit O_2	35
4.2.2	Diskussion der Ergebnisse	38
4.3	TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2, CO; Aktivität und Selektivität für die CO-Hydrierung	39
4.3.1	Experimentelle Ergebnisse	39
4.3.1.1	TPDE in He	39
4.3.1.2	Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der $(CO+H_2)$-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur - TPR	41
4.3.1.3	CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 3o3°C	43
4.3.1.4	Die $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen	44
4.3.1.5	Blindversuch auf reinem Aluminiumoxid	46
4.3.1.6	Stufenweise TPDE in He	46
4.3.1.7	TPDE in CO	47
4.3.1.8	H_2-Angebot nach der TPDE in CO bei 3oo°C	47
4.3.1.9	$(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in CO	49

		Seite
4.3.1.1o	TPDE in H_2	5o
4.3.1.11	$(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2	5o
4.3.2	IR-spektroskopische Untersuchungen der TPDE von $Os_3(CO)_{12}/\gamma-Al_2O_3$ in He-, CO- und H_2-Strömung	55
4.3.2.1	TPDE in He	55
4.3.2.2	TPDE in CO	57
4.3.2.3	TPDE in H_2	59
4.4	Diskussion	61
4.5	Elektronenmikroskopische Untersuchung	74
5.	Untersuchung an $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$	75
5.1	Einführung	75
5.2	Experimentelle Ergebnisse - TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2, CO. Aktivität und Selektivität der CO-Hydrierung.	77
5.2.1	TPDE in He	77
5.2.2	Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der $(CO+H_2)$-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur TPR	79
5.2.3	CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 3o1°C	79
5.2.4	Die $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen	81
5.2.5	TPDE in H_2	82
5.2.6	Die $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2	84
5.2.7	TPDE in CO	85

		Seite
5.2.8	H_2-Angebot nach der TPDE in CO bei 313°C	85
5.2.9	Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen	85
5.3	Diskussion	89
6.	Untersuchung an $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$	1o2
6.1	Einführung	1o2
6.2	Experimentelle Ergebnisse. TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2, CO. Aktivität und Selektivität der CO-Hydrierung	1o3
6.2.1	TPDE in He	1o3
6.2.2	Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur, TPR	1o5
6.2.3	CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 3oo°C	1o5
6.2.4	Blindversuch auf reinem Titandioxid	1o5
6.2.5	Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen	1o7
6.2.6	TPDE in CO	1o8
6.2.7	($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in CO unter isothermen Bedingungen	1o8
6.2.8	TPDE in H_2	11o
6.2.9	Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2	11o
6.3	Diskussion der Ergebnisse	113
7.	Untersuchung an $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$	121
7.1	IR-Untersuchung (im geschlossenen System)	121
7.1.2	Experimentelle Ergebnisse	121

Seite

7.1.2.1 Thermische Zersetzung in Vakuum 121

7.1.2.2 Behandlung mit CO 124

7.1.2.3 Behandlung mit H_2 124

7.1.2.4 Behandlung mit CO nach der H_2-Behandlung 127

7.1.3 Diskussion der Ergebnisse 127

7.2 TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2 und CO. Aktivität und Selektivität für CO-Hydrierung 128

7.2.1 Experimentelle Ergebnisse 128

7.2.1.1 TPDE in He 128

7.2.1.2 Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur - TPR 13o

7.2.1.3 Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen 13o

7.2.1.4 Blindversuch auf reinem Ceroxid 132

7.2.1.5 CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 31o°C 133

7.2.1.6 TPDE in H_2 133

7.2.1.7 ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2 136

7.2.1.8 TPDE in CO 137

7.2.1.9 H_2-Angebot nach der TPDE in CO bei 3o4°C 137

7.2.1.1o ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in CO 137

7.2.2 Diskussion der Ergebnisse 141

8. Untersuchung am $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$-Katalysator 146

8.1 IR-Untersuchung (im geschlossenen System) 146

Seite

8.1.1 Experimentelle Ergebnisse 146

8.1.1.1 Thermische Zersetzung in Vakuum 146

8.1.1.2 CO-Behandlung 146

8.1.1.3 H_2-Behandlung 149

8.1.2 Diskussion der Ergebnisse 152

8.2 TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2 und CO. Aktivität und Selektivität für die CO-Hydrierung 153

8.2.1 Experimentelle Ergebnisse 153

8.2.1.1 TPDE in He 153

8.2.1.2 Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur - TPR 155

8.2.1.3 CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 3o3°C 155

8.2.1.4 Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen 155

8.2.1.5 Blindversuch auf reinem ZrO_2 158

8.2.1.6 TPDE in H_2 158

8.2.1.7 ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen 16o

8.2.1.8 TPDE in CO 161

8.2.1.9 H_2-Angebot nach der TPDE in CO 161

8.2.1.1o ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in CO 161

8.2.1.11 Elektronenmikroskopische Untersuchung (TEM) 164

8.2.2 Diskussion der Ergebnisse 166

9. Untersuchung am $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$-Katalysator 168

9.1 IR-Untersuchung (im geschlossenen System) 168

		Seite
9.1.1	Experimentelle Ergebnisse	168
9.1.1.1	Thermische Zersetzung in Vakuum	168
9.1.1.2	CO-Adsorption nach der thermischen Zersetzung	168
9.1.1.3	H_2-Adsorption nach der CO-Behandlung	171
9.1.1.4	CO-Adsorption nach dem Erhitzen in H_2	171
9.1.2	Diskussion der Ergebnisse	171
9.2	TPDE des Katalysator in strömendem He, H_2 und CO. Aktivität und Selektivität für die CO-Hydrierung	174
9.2.1	Experimentelle Ergebnisse	174
9.2.1.1	TPDE in He	174
9.2.1.2	Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur TPR	176
9.2.1.3	($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in He	176
9.2.1.4	Blindversuch auf reinem ThO_2	178
9.2.1.5	TPDE in H_2	178
9.2.1.6	($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2	179
9.2.1.7	TPDE in CO	181
9.2.1.8	H_2-Angebot nach der TPDE in CO bei 31o°C	183
9.2.1.9	($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in CO	183
9.2.2	Diskussion der Ergebnisse	185
1o.	Untersuchung der Aktivität und Selektivität für die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen von $Os_3(CO)_{12}/La_2O_3$, $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$ und $Os_3(CO)_{12}/Nb_2O_5$-Katalysatoren	189

Seite

10.1 $Os_3(CO)_{12}/La_2O_3$ 189

10.2 $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$ 192

10.3 $Os_3(CO)_{12}/Nb_2O_5$ 194

11. Zusammenfassende Diskussion 199

12. Zusammenfassung 214

Literaturverzeichnis 216

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Untersuchung von Metallcarbonylclusterverbindungen und ihre Fixierung auf verschiedenen Trägern, wie z.B. organischen Polymeren, anorganischen Oxiden stark zugenommen /1-33/. Der Hauptgrund dafür ist, daß die Metallcarbonylclusterverbindungen eine potentielle Anwendung in wichtigen katalytischen Prozessen haben und als Modelle für Chemisorptionsprozesse in der heterogenen Katalyse dienen /34-37/. Die Analogien zwischen sehr kleinen Partikeln von Übergangsmetallen, die oft bei der heterogenen Katalyse verwendet werden /35-37/ und molekularen Clustern sind vor kurzem geprüft worden. Obwohl diese zwei Verbindungsklassen zu verschiedenen Gebieten der Chemie gehören, könnten viele Vergleiche zwischen ihnen durch die schnelle Entwicklung der Synthese und der Charakterisierung von molekularen Clustern angestellt werden. Es scheinen sowohl geometrische als auch elektronische Analogien zwischen sehr kleinen Partikeln und molekularen Clustern mit hoher Nuklearität zu bestehen.
Die am Clustergerüst koordinierten Liganden und die Substrat-Liganden, welche an der Oberfläche der Metallpartikel chemisorbiert sind, zeigen analoges chemisches Verhalten.
Die Herstellung von Katalysatoren durch Fixierung der aktiven Übergangsmetallkomplexe, z.B. Cluster auf verschiedenen Trägern, hat eine große Bedeutung gewonnen. Die Fixierung von Übergangsmetallkomplexen auf anorganischen Trägern hat einen praktischen Vorteil, d.h. einfache Trennung von den Reaktions-

produkten und Wiederverwendbarkeit des Katalysators. Die Vorteile der Benutzung eines getragenen statt eines ungetragenen Katalysators sind deutlich. Der Träger erleichtert die Bildung von extrem kleinen Metallpartikeln, deren Oberflächen/Volumen-Verhältnis hoch ist. Die Anwesenheit des Trägers erlaubt die Zufügung von Promotoren.

Der Hauptzweck der Fixierung eines Clusters auf Oxiden, die eine große Oberfläche haben, ist es, der Aggregation zu großen Teilchen vorzubeugen, um so die mögliche reversible Dissoziation der Liganden vom Clustergerüst zu untersuchen.
Vor vielen Jahren bestand die Meinung, daß der Träger katalytisch inert ist. In letzter Zeit haben sich verschiedene Beweise dafür ergeben, daß das Trägermaterial einen starken Einfluß auf die Eigenschaften der Metallpartikel haben kann. Tauster et al. /38,39/ haben ein neues Konzept vorgeschlagen. Er hat festgestellt, daß bestimmte Träger beträchtlich das Verhalten bei der Adsorption von H_2 oder CO an Metallen der Gruppe VIII beeinträchtigen. Dieser Effekt wurde von Tauster "strong metal-support interaction" SMSI genannt. Diese Entdeckung hat wachsendes Interesse für die Frage nach der Natur der Wechselwirkung Metall-Träger gebracht /4o-5o/. Der wesentliche Hinweis für einen SMSI-Effekt ist die drastische Modifizierung der Eigenschaften des Katalysators bei der Chemisorption von Molekülen wie z.B. H_2 oder CO.

Eine katalytische Reaktion von großer Bedeutung ist die katalytische Hydrierung von CO. Der Reaktant CO ist ein zweiatomiges

Molekül mit einer sehr hohen Bindungsenergie (1075 $\frac{KJ}{mol}$). Trotzdem kann Kohlenmonoxid zu einer Vielfalt von Produkten wie z.B. Alkenen, Alkanen und Methanol katalytisch durch Metalle auf der Oberfläche anorganischer Oxide hydriert werden. In letzter Zeit wurde bewiesen, daß in bestimmten Fällen carbonylabgeleitete Katalysatoren mit höherer Metall-Dispersion als bei traditionellen heterogenen Katalysatoren hergestellt werden können, welche eine größere Aktivität bezüglich der CO-Hydrierung haben /34,51,52/.

Während der letzten zehn Jahre, hat die Untersuchung der CO-Hydrierung bedeutendes industrielles Interesse gewonnen. Der Grund dafür liegt in der bevorstehenden Knappheit natürlicher Erdgasvorkommen ("natural Gas") und der Notwendigkeit der Herstellung eines Ersatzgases ("substitute natural gas" SNG).

Auch die natürlichen Erdölvorräte können nur eine begrenzte Zeit den zunehmenden Energiebedarf decken. Deshalb müssen alternative Energiequellen erschlossen werden.

Die Möglichkeit, ein ($CO+H_2$)-Gemisch aus Kohle (Kohle-Vergasung) zu erzeugen, hat die Aufmerksamkeit auf katalytische Reaktionen gelenkt, die dieses Gemisch in nützliche Kohlenwasserstoffe oder Intermediäre umsetzen können. Unter der Kohlenwasserstoff-Synthese nach Fischer und Tropsch, versteht man die Umsetzung von Synthesegas ($CO+nH_2$) in ein Gemisch von überwiegend geradkettigen Alkanen und Alkenen. Die Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Methan kann man als das einfachste Beispiel für die Kohlenwasserstoff-Synthese betrachten.

Bei der CO-Hydrierung bilden sich auch primäre Alkohole und andere sauerstoffhaltige Verbindungen.

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Trägereinflusses auf die katalytischen Eigenschaften von fixiertem $Os_3(CO)_{12}$. Um dieses Ziel zu erreichen, wird der Cluster $Os_3(CO)_{12}$ auf verschiedenen Oxiden wie z.B. γ-Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, CeO_2, ZrO_2, Cr_2O_3, ThO_2, Nb_2O_5 und La_2O_3 fixiert.
Zur Charakterisierung der Katalysatoren wurden IR-Spektroskopie, die temperaturprogrammierte Zersetzung ("temperature-programmed decomposition" TPDE) und die temperaturprogrammierte Reaktion ("temperature-programmed reaction" TPR) angewandt.
Die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren bezüglich der CO-Hydrierung wurden unter Normaldruckbedingungen in einem Strömungsreaktor untersucht.

2. Experimentelle Methoden

2.1 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie hat sich zu einem wertvollen Hilfsmittel bei der Untersuchung der Struktur adsorbierter Moleküle entwickelt /53,54/.

2.1.1 Apparatur

Es wurde ein Spektrometer von Perkin-Elmer, Typ 580B verwendet. Als Energiequelle diente eine Oppermann-Quelle, als Strahlungsempfänger ein Vakuumthermoelement mit CsI-Linse. Die spektrale Spaltbreite betrug ca. 3 cm^{-1} bei 2000 cm^{-1}. Für die Aufnahme von Transmissionsspektren diente eine Zelle, die im Arbeitskreis konstruiert wurde /55/. In dieser Küvette können alle Behandlungen der Probe, wie Adsorption und Desorption *in situ* vorgenommen werden. Die Küvette besteht aus zwei Hauptbestandteilen, dem eigentlichen Küvetten-Körper aus Edelstahl und einem Glasrohraufsatz, der über eine Flanschverschraubung mit dem Küvettenkörper verbunden ist. Als Küvettenfenster dienten CaF_2-Scheiben, die zwischen zwei Viton-O-Ringen gelagert, an den Küvettenkörper gepreßt wurden. Den schematischen Geräteaufbau zeigt Abbildung 1. Pumpstand, Manometer, Gasvorratsflaschen und Küvette mit IR-Turm wurden auf einen fahrbaren Wagen montiert, wodurch das Spektralphotometer während der Probenvorbehandlung anderweitig eingesetzt werden konnte.

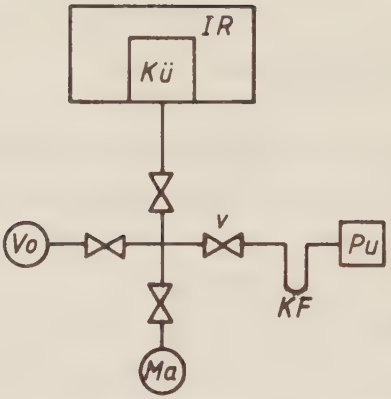


Abb. 1: IR-Meßsystem für den Grundschwingungsbereich
Vo: Vorratsgefäß; Kü: Küvette mit Probenheizung;
IR: IR-Gerät; Ma: Manometer; KF: Kühlfalle;
Pu: Öldifussionspumpe; V: Absperrventile.

2.1.2 Prinzip der Meßmethode

Um Katalysatoren und Trägermaterial (pulverförmige Proben) zu untersuchen, wurden Preßlinge hergestellt. Der Preßdruck betrug zwischen 6o und 2oo Kp/cm², und das Flächengewicht der Preßlinge lag zwischen 15 und 2o mg/cm².

Zur thermischen Behandlung der Probe muß sie in die Heizzone des Turms gebracht werden, Gase können der Meßzelle über das Hahnsystem zugeführt werden und anschließend werden die Spektren bei der Temperatur der Probe im IR-Strahlungsfeld (über 38oK) aufgenommen. Nach der insitu-Behandlung mit CO, O_2 oder H_2 wurden die Spektren stets nach 5-minütigem Evakuieren bei $1o^{-3}$ Torr aufgenommen.

2.2 TPDE- und TPR-Technik

2.2.1 Einführung

In der vorliegenden Arbeit wurde $Os_3(CO)_{12}$ auf verschiedenen Trägern (γ-Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, Cr_2O_3, CeO_2, ThO_2, Nb_2O_5 und La_2O_3) mit Hilfe der temperaturprogrammierten Zersetzung TPDE untersucht. Diese Methode sollte Aufschluß geben über die Wechselwirkung zwischen dem Osmiumcarbonylkomplex und den verschiedenen als Träger verwendeten Oxiden.
Die temperaturprogrammierte Reaktion TPR ermöglicht es, den Einfluß des Trägers auf die katalytischen Eigenschaften der oben genannten Katalysatoren bezüglich der CO-Hydrierung zu untersuchen. Die Abkürzungen TPDE und TPR werden von jetzt an verwendet.
Bei der TPDE-Technik wird die Probe in strömendem Gas, z.B. He, H_2 oder CO erhitzt. In der vorliegenden Arbeit erfolgte das Erhitzen von RT bis ca. 500°C bei einer Heizrate von 6°C/Minute. Gleichzeitig werden die bei der Zersetzung entwickelten Gase mit Hilfe eines Gas-Chromatographen nachgewiesen.
Die TPR-Technik ist eine instationäre kinetische Methode, mit der Reaktionen an Festkörperkatalysatoren untersucht werden können /56/.
Die TPDE- und TPR-Profile stellen die Entwicklung verschiedener Gase als Funktion der Temperatur des Katalysators dar. Ein TPDE- bzw. TPR-Profil zeigt wichtige Charakteristiken der Oberflächenchemie eines Katalysators, wie z.B. Änderungen in der Katalysatorzusammensetzung während des Erhitzens, die Tempe-

ratur, bei der jedes Produkt die Oberfläche verläßt, unterschiedliche Bindungszustände von Liganden, wie z.B. CO auf der Oberfläche (vgl. Thermische Desorptions-Spektroskopie TDS). Die TPDE- und TPR-Technik zusammen mit der IR-Spektroskopie erlauben es, die Natur der Strukturen zu bestimmen, die während der Zersetzung gebildet werden und katalytisch aktiv sind. Die TPDE- und TPR-Profile liefern zuverlässige Aussagen über die Stöchiometrie von Reaktionen zwischen adsorbiertem Komplex und Träger. Die mathematische Behandlung für die TPDE-Technik ist die gleiche wie für die temperaturprogrammierte Desorption TPD /57,58/, welche in dieser Arbeit jedoch nicht angewandt wurde. Die TPDE-Technik wurde von verschiedenen Autoren verwendet /9,16,24,33,46,51,59-63/, um die Wechselwirkung von Carbonylkomplexen mit dem Träger, besonders γ-Al_2O_3 zu untersuchen. Untersuchungen mittels der TPR-Technik wurden von verschiedenen Autoren /64-66/ durchgeführt, um Reaktionen wie z.B. Methanation von CO an Metallen zu untersuchen.

2.2.2 Prinzip der TPDE-, TPR-Apparatur

Ein Schema des Gasweges der TPDE-, TPR-Apparatur ist in Abb.2 gezeigt.

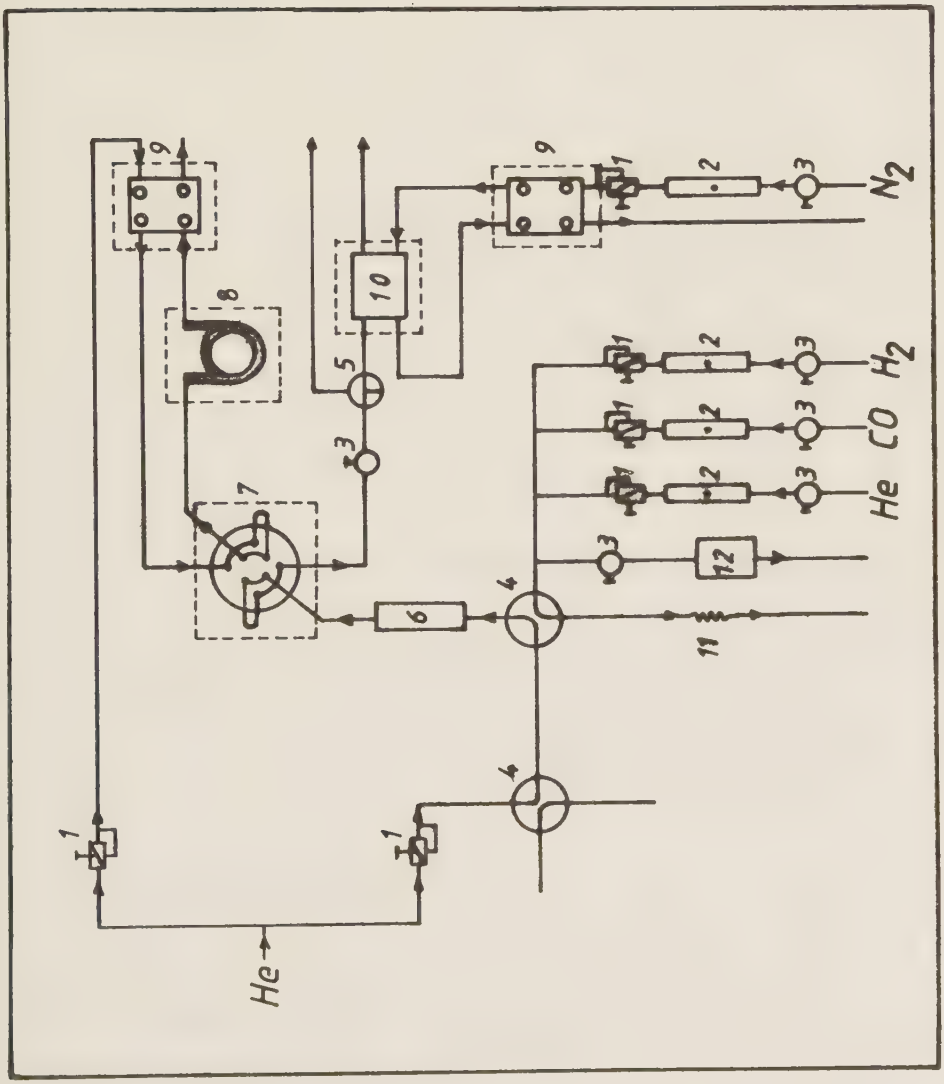


Abb. 2: Schema des Gaswegsystems

Erläuterung zu Abbildung 2:

1. Strömungsregler
2. Strömungsmesser
3. Absperrventil
4. Umschaltventil
5. Zweiwegeventil
6. Reaktor und elektrisch beheizter Ofen
7. GC-Dosierventil
8. Gepackte Trennsäule
9. WLD
1o. Pd-Zelle
11. Drossel
12. Vakuumpumpe

⬚ = thermostatisierbarer Raum

Die Apparatur setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

1. Gasversorgung
2. Strömungsregler, Strömungsmesser
3. Gas-Chromatograph mit einer Trennsäule und einem Detektor (WLD).
4. Reaktor, der durch einen elektrischen Ofen mit linearem Temperaturprogramm beheizt wird.
5. Gasprobeneinlaßventil mit einem 2-Schleifen-System.
6. Pd-Zelle mit einem Micro-Detektor.
7. Schreiber

Probeneinlaßventil sowie Säule und Detektorofen verfügen über getrennte Heizsysteme und waren thermisch isoliert.

2.2.2.1 Die Gasversorgung

An die Gas-Vorratsflaschen waren jeweils eine Oxisorb-Patrone angeschlossen. Solche Patronen sind mit "Oxisorb" und zusätzlich mit Molekularsieb gefüllt, um im Gas vorhandenen Sauerstoff und Wasserdampf zu entfernen. Für die beiden Helium-Gas-Wege wurde zur Gasreinigung außerdem ein mit Molekularsieb 3Å gefülltes Metallrohr verwendet.

2.2.2.2 Strömungsregler, Strömungsmesser

Eine konstante Gasströmung während des Experiments wurde durch Strömungsregler gewährleistet. Zur Messung und Kontrolle des Gas-Volumenstroms wurden Strömungsmesser verwendet. Die Strömungsregler und Strömungsmesser stammten von Brooks Instruments.

2.2.2.3 Gas-Chromatograph

Die Analyse der Reaktionsgase wurde mit einem Gaschromatographen von der Firma Varian Modell Series 17oo durchgeführt. Es wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) benutzt. Die Trennsäule war eine gepackte Säule, mit "Carbosieve G 1oo-12o mesh" als Säulenfüllmaterial von der Firma Supelco, Inc, Pennsylvania.

Die Säule hatte eine Länge von 1 m und einen Durchmesser von 1/8".

2.2.2.4 Reaktor und Ofen

Ein kleiner Ofen mit einem Steuergerät für Temperaturprogramme wurde benutzt. Der verwendete Ofen besteht aus Heizwicklungen auf einem Keramikrohr, einem äußeren Mantel aus Edelstahl und einer Schicht Asbest zur Wärmeisolation.
Das Temperaturprogramm,gemessen im Reaktor, zeigte innerhalb des Temperaturbereichs von RT bis 5oo°C keinerlei meßbare Abweichung von der Linearität.
Das aus Glas bestehende Reaktorgefäß ist in Abb. 3 dargestellt. Für die Anschlüsse des Reaktors wurden trennbare Swagelock-Metallverschraubungen mit Teflon-Dichtung benutzt. Das im Reaktor benutzte Thermoelement war ein NiCr-Cr Thermopaar.

2.2.2.5 Gasprobeneinlaßventil

Um reproduzierbare Probenmengen aus einem kontinuierlichen Gasstrom zu entnehmen und in den Trägergasstrom des GC einzuschleusen, wurde ein Gasprobeneinlaßventil mit einem 2-Schleifen-System benutzt. Bei dieser Art von Ventil wird die Probe in die Speicherschleife gegeben, welche ein Volumen von 1o ml besaß, und dann wurde durch Umschalten des Ventils die Probe durch den Trägerstrom in die Trennsäule gespült.

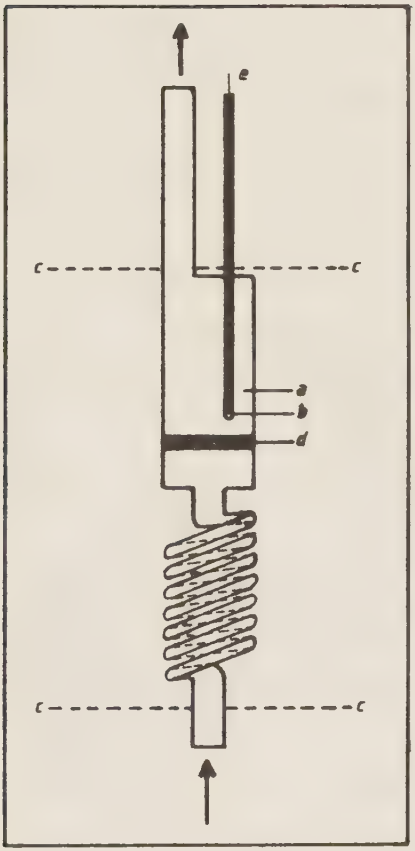


Abb. 3: Reaktor mit Thermoelement

a: Probe; b: Meßstelle Reaktortemperatur;

c: Ofenrand; d: Glasfritte; e: Thermoelement

Die Abb. 4 zeigt das benutzte Dosierungsventil, das von Carle Instruments, USA, hergestellt wird. Das Probeneinlaßventil sowie alle vom Ventil ausgehenden Leitungen waren auf 63°C thermostatisiert.

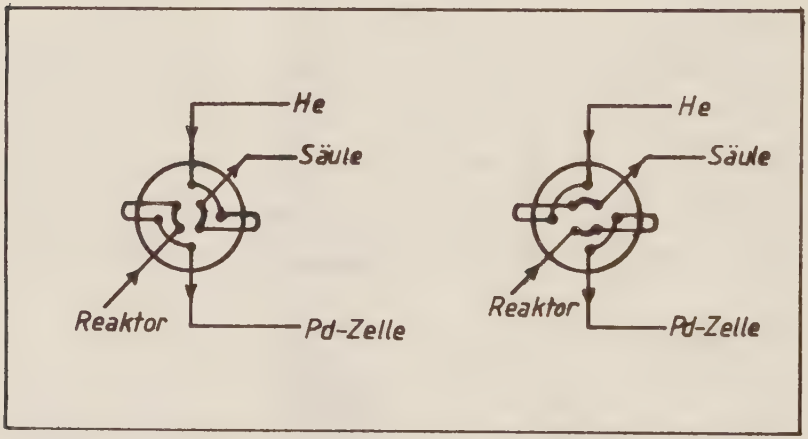


Abb. 4: Schema des Probeneinlaßventils

2.2.2.6 Pd-Zelle

Um die während der TPDE in He entstandene Wasserstoffmenge zu bestimmen, wurde eine Pd-Zelle von Carle Instruments, USA, verwendet. Das Prinzip dieser Pd-Zelle ("Hydrogen Transfer Tube" HTT) sei anhand der Abb. 5 erläutert. Wie in der Abb. 5 gezeigt, strömt das mit H_2 beladene He-Trägergas vom Eingang A nach rechts in Richtung Ausgang B durch das Innenrohr der Zelle. Der vom oberen Eingang C durch die Außenkammer strömende N_2-

Strom führt den durch die Pd-Wand in die Außenkammer diffundierten Wasserstoff zum Ausgang D, welcher zum Detektor führt. Der Aufbau der Zelle gründet auf die selektive Permeabilität des Palladiums für Wasserstoff. Sie besteht aus einem Rohr aus einer Palladium-Legierung. Die Zelle ist mit einem Micro-Detektor System "Carle Modell 1oo" ausgestattet, womit der Wasserstoff nun in N_2 nachgewiesen wird. Die Wasserstoffbestimmung wurde kontinuierlich durchgeführt.

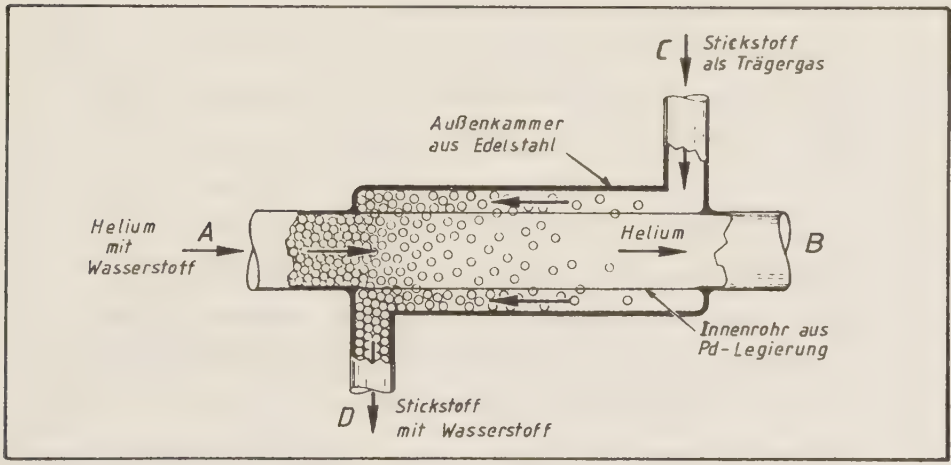


Abb. 5: Schema der Pd-Zelle

2.2.2.7 Schreiber

Die Registrierung der Reaktionsprodukte, die durch die Trennsäule getrennt und durch den WLD nachgewiesen werden, übernimmt ein Kompensationsschreiber (Typ W+W Serie 11oo von W+W

Electronic AG, Mess und Registriergeräte, Schweiz). Die Registrierung der Wasserstoffmenge übernimmt ein Zweifach-Potentiometer-Schreiber "Servogor 2S Type RE 571" von Metrawatt GmbH. Außerdem wurde mit diesem Schreiber die Ofentemperatur kontrolliert.

2.2.3 Durchführung der Messungen

Alle Messungen wurden unter Betriebsbedingungen durchgeführt, die in Tabelle 1 aufgetragen wurden.
Die Identifizierung der verschiedenen Produkte erfolgte durch ihre Retentionszeit. Zur Aufstellung von Eichkurven wurden bekannte Mengen der verschiedenen Reinsubstanzen, wie z.B. CO, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, die als Produkte bei der Zersetzung und bei der CO-Hydrierung erwartet wurden, eindosiert.
Bei Verwendung eines linearen Detektors ist sowohl die Peak-Höhe als auch die Peak-Fläche über einen größeren Konzentrationsbereich proportional der eluierten Menge einer getrennten Komponente. Die Auswertung dieser Messungen erfolgte nach der sogenannten Peakhöhen-Methode. Dabei wurden die Peakhöhen ausgemessen und die Werte der Peak-Höhen in einem Diagramm gegen die Probenmenge (Druck in Torr) aufgetragen. Mit Hilfe der so erhaltenen Eichkurven kann man aus der Peakhöhe der bei TPDE- und TPR-Messungen entstandenen Substanzen deren Druck und damit deren Molzahl bestimmen.

Tabelle 1: Betriebsbedingungen für GC und Pd-Zelle

Gas-Chromatograph	
Trägergas:	Helium
He-Strömung:	36.8 cm^3 NTP/min
Säule:	Carbosieve G
Säulentemperatur:	125°C
Detektor	
Heizstrom:	25o mA
Temperatur:	125°C
Schreiber	
Papiervorschub:	1 cm/min
Pd-Zelle	
Temperatur:	6oo°C
N_2-Strömung:	49.6 cm^3 NTP/min
He-Strömung:	36.8 cm^3 NTP/min
Detektor	
Heizstrom:	2o mA
Schreiber	
Papiervorschub:	1 cm/min

2.2.3.1 TPDE-Experiment

Das Einbringen des Katalysators in den Reaktor wurde in Abwesenheit von Sauerstoff unter He-Strömung durchgeführt. Die verwendete Menge der Katalysatoren betrug ca. 1 g. Nach Behandlung des zu untersuchenden Katalysators mit einer He-Strömung wird das TPDE-Experiment durchgeführt, indem man den im Ofen befindlichen Katalysator mit linearem Temperaturprogramm in He-, H_2- oder CO-Atmosphäre erhitzt. So spricht man von TPDE in He, TPDE in H_2 oder TPDE in CO, gemäß der vorliegenden Gas-Atmosphäre.

Standardbedingungen für die TPDE-Experimente

Für die TPDE in He wurde eine He-Strömung von 36.8 cm^3 NTP/min eingestellt. Für die TPDE in CO wurde ein (CO+He)-Gemisch eingestellt. CO-Strömung: 9.5 cm^3 NTP/min, He-Strömung 9.5 cm^3 NTP/min,(5o % CO in He).Für die TPDE in H_2 wurde reiner Wasserstoff eingestellt. H_2-Strömung: 19.o cm^3 NTP/min. Während des Erhitzens werden Proben in bestimmten Zeitabständen in das GC-System eindosiert (alle 4 Min., wobei $\Delta T = 24°C$ betrug). Die bei der Erhitzung entstandenen Zersetzungsprodukte wie z.B. CO, CO_2, CH_4 und H_2O werden durch die Säule getrennt und im Detektor nachgewiesen. Die während der Zersetzung in He entwickelte Wasserstoffmenge wurde mit Hilfe der Pd-Zelle kontinuierlich bestimmt.

2.2.3.2 TPR-Experiment

Ein Gemisch von CO, H_2 und He definierter Zusammensetzung ließ man über den Katalysator strömen. Die Temperatur steigt ab Zimmertemperatur bis ca. 5oo°C linear mit der Zeit. Während des Erhitzens werden Proben in bestimmten Zeitabständen (alle 4-5 Min.) in den GC eindosiert. Die bei der Reaktion entstandenen Produkte wie z.B. CO_2, CH_4, C_2H_6 und H_2O wurden nachgewiesen. Dieses Experiment wird im folgenden TPR temperaturprogrammierte Reaktion genannt. Das H_2:CO Verhältnis war stets 2:1.
Die angeführten Reaktionsbedingungen waren:

He-Strömung = 36.8 cm^3 NTP/min
CO-Strömung = 9.5 cm^3 NTP/min
H_2-Strömung = 19.o cm^3 NTP/min.

2.2.3.3 Katalytische Experimente unter isothermen Bedingungen

Zwei verschiedene Experiment-Typen wurden unter isothermen Bedingungen durchgeführt:

1. Der Katalysator wurde mit CO in einer bestimmten Zeitperiode (ca. 3o Min.) bei konstanter Temperatur behandelt, dann mit He gespült, bis kein CO-Peak im Chromatogramm nachgewiesen wurde. Schließlich ließ man bei der gleichen Temperatur H_2 über den Katalysator strömen. Gleichzeitig mit der H_2-Strömung wurden Proben in den GC eindosiert und die Produkte, in diesem

Fall CH_4 und H_2O nachgewiesen.
Dieses Experiment wird im folgenden als CO-Adsorption mit nachfolgendem H_2-Angebot bei einer bestimmten Temperatur (3oo°C <T< 315°C) bezeichnet.

Standardbedingungen:

CO-Strömung: 9.5 cm^3 NTP/min
He-Strömung: 36.8 cm^3 NTP/min
H_2-Strömung: 19.o cm^3 NTP/min

2. Ein Gemisch von CO, H_2 und He definierter Zusammensetzung ließ man bei konstanter Temperatur über den Katalysator strömen. Im allgemeinen wurden drei verschiedene Temperaturen (3oo°C <T< 4oo°C) gewählt. Während der Gas-Strömung bei der jeweiligen Temperatur wurden Proben in bestimmten Zeitabständen, in diesem Fall alle 1o Minuten, in den GC eindosiert. Reaktionsprodukte wie CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4 und H_2O wurden nachgewiesen. Dieses Experiment wird im folgenden als CO-Hydrierung unter isothermen Bedingungen bezeichnet. Das H_2:CO Verhältnis war stets 2:1.

Standardbedingungen:

He-Strömung: 36.8 cm^3 NTP/min
H_2-Strömung: 19.o cm^3 NTP/min
CO-Strömung: 9.5 cm^3 NTP/min

Die Aktivität und Selektivität für die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen wird folgendermaßen berechnet:

$$\% \text{ CO Konversion} = \frac{\sum n(C_nH_{2n+2}) + \sum m(C_mH_{2m}) + CO_2}{(CO)\text{ eingespeist})} \times 100$$

Selektivität zu

$$C_xH_y = S_{C_xH_y} = \frac{x(C_xH_y)}{\sum n(C_nH_{2n+2}) + \sum m(C_mH_{2m}) + CO_2} \times 100$$

Selektivität zu

$$\text{Kohlenwasserstoffen} = S_{KW} = \frac{\sum n(C_nH_{2n+2}) + \sum m(C_mH_{2m})}{\sum n(C_nH_{2n+2}) + \sum m(C_mH_{2m}) + CO_2} \times 100$$

Fraktion von Olefin

$$\text{in Kohlenwasserstoffen} = F_{olef} = \frac{\sum m(C_mH_{2m})}{\sum n(C_nH_{2n+2}) + \sum m(C_mH_{2m})} \times 100$$

3. Herstellung der Katalysatoren

3.1 Verwendete Chemikalien

γ-Al_2O_3 als Träger wurde aus dem Hydroxid Condea durch 14-stündiges Calcinieren an Luft bei 750°C erhalten.

SiO_2 Aerosil 200 wurde von Degussa, Hanau ebenso wie TiO_2, ZrO_2 und Cr_2O_3 zur Verfügung gestellt.

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ und $La(NO_3)_3$ wurden von der Firma MERCK geliefert.

Die Niobsäure oder das Niobpentoxid Hydrat Nb_2O_5 x H_2O wurden von der Firma Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineracao zur Verfügung gestellt.
ThO_2 wurde durch die thermische Zersetzung von Thoriumoxalat bei 400°C an der Luft 7 Stunden lang nach der von Knözinger et al beschriebenen Methode /67,68/ hergestellt.
$Os_3(CO)_{12}$ wurde von STREM Chemikalien geliefert und ohne vorherige Reinigung benutzt.
Als Lösungsmittel wurde n-Octan von der Firma MERCK verwendet.

Die Gase wie: Stickstoff (5.0), Sauerstoff (5.0), Wasserstoff (5.0), Kohlenmonoxid (4.8), Helium (4.6) und Propan (3.5) wurden von der Firma Linde geliefert.

Reingase in Minican-Druckgasdosen Äthan (2.0), Methan (3.5), Kohlendioxid (4.5) und Sauerstoff (4.5) wurden ebenfalls von der Firma Linde geliefert.

$MgSO_4$ wurde von der Firma MERCK geliefert.

3.2 Herstellung einiger Träger

3.2.1 Herstellung von CeO_2

Cerdioxid CeO_2 wurde aus Cernitrat-Hexahydrat $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ durch langsames Erhitzen (Erhitzungsgeschwindigkeit 1o°C/min) von Raumtemperatur auf 5oo°C in Sauerstoff-Atmosphäre (1o ml/min) und darauffolgendes 2-stündiges Weiterheizen bei 5oo°C erhalten. Bei dieser Behandlung entsteht goldgelbes CeO_2.
Die Farbe des Cerdioxid ändert sich mit dem Oxidationszustand, wie die Tabelle 2 zeigt:

Tabelle 2: Farbe und Phase des Cerdioxid /69/

Zusammensetzung	Farbe	Phase
CeO_2	goldgelb	α
$CeO_{1.947}$	grau-blau (hell)	α,ß
$CeO_{1.902}$	graublau (medium)	α,ß
$CeO_{1.881}$	graublau (dunkel)	α,ß

3.2.2 Herstellung von Nb_2O_5

Nioboxid wurde aus dem Niobpentaoxidhydrat durch 2-stündiges Erhitzen in Vakuum (10^{-3} Torr) bei 500°C erhalten. Das Erhitzen bei 500°C wurde bis zur Druckkonstanz fortgeführt.

3.2.3 Herstellung des La_2O_3

Die Herstellung des Lanthan(III)oxids wurde aus Lanthannitrat nach der von Imizu et.al. beschriebenen Methode /70/ durchgeführt. Lanthantrihydroxid wurde durch Ausfällen aus einer wässrigen Lösung von $La(NO_3)_3$ durch Zugabe einer Ammoniaklösung hergestellt. Die Ausfällung wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 100°C an der Luft getrocknet. Das so hergestellte $La(OH)_3$ wurde gepreßt und gesiebt (0.4-0.315 mm) und zu La_2O_3 in Vakuum (10^{-3} Torr) bei 500°C sechs Stunden lang zersetzt.

Tabelle 3 zeigt die BET-Oberflächen S_{BET} der verwendeten Oxide. Die Oberflächen von γ-Al_2O_3; CeO_2, Nb_2O_5 und La_2O_3 wurden in unserem Labor mit Hilfe einer elektronischen Balken-Mikrowaage von Sartorius, Typ 4102 gemessen. Die Oberflächen von SiO_2, TiO_2, Cr_2O_3 beruhen auf Herstellerangaben.

Tabelle 3: S_{BET}-Oberflächen der als Träger verwendeten Oxide

Träger	S_{BET} (m^2/g)
γ-Al_2O_3	185
SiO_2	2oo
TiO_2	5o
CeO_2	8o
ThO_2	35
Cr_2O_3	44
Nb_2O_5	66
La_2O_3	17
ZrO_2	55

3.3 Thermische Vorbehandlung der Träger

Auf den Oberflächen von an der Luft aufbewahrten Oxiden befinden sich physikalisch adsorbiertes Wasser und organische Verbindungen. Eine Entfernung des physikalisch adsorbierten Wassers tritt bei Entgasung der Substanzen in Hochvakuum ein. Jedes Oxid wurde vor der thermischen Vorbehandlung gepreßt und gesiebt. (Die Körner hatten einen Durchmesser in der Grössenordnung von o.4-o.315 mm). Danach wurde das Oxid in Vakuum bei 35o°C ca. 6 Stunden lang erhitzt und mit Sauerstoff vor-

behandelt, um alle organischen Verunreinigungen zu entfernen; anschließend in Vakuum (10^{-3} Torr) bis zur Druckkonstanz ausgeheizt.

3.4 Fixierung von $Os_3(CO)_{12}$ Cluster auf den Oxiden

Die Katalysatoren wurden nach der von Knözinger und Zhao beschriebenen Methode /25/ hergestellt.
Eine Lösung von $Os_3(CO)_{12}$ in n-Octan, das zuerst mit Magnesiumsulfat getrocknet wurde und das jeweilige Metalloxid, wurden am Rückfluß 3 Stunden lang unter Stickstoff erhitzt. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgezogen und der Festkörper mit n-Octan gewaschen, um die Reste von physisorbiertem $Os_3(CO)_{12}$ zu entfernen. Das Waschen wurde wiederholt, bis die überstehende Flüssigkeit farblos war. Der Festkörper wurde in Vakuum 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Fixierung des Clusters an den verschiedenen Trägern und alle weiteren Behandlungen wie z.B. Füllung des Reaktors, wurden in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Die Katalysatoren wurden in geschlossenen Glas-Ampullen unter N_2-Atmosphäre vor ihrer Verwendung aufbewahrt.

Osmiumbestimmungen der Substanzen erfolgten im Labor Dr.Ing. H. Malissa und Dr. Reuter, Engelskirchen (naßchemisch, NC) und im Labor von Prof. Dr. F. Lux, Institut für Radiochemie der Technischen Universität München (Neutronenaktivierungsanalyse, NAA).

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zu sehen.

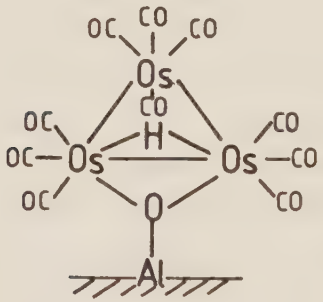
Tabelle 4: Osmium-Gehalt der hergestellten Katalysatoren

Träger	Os-Gehalt (%)	Methode	Fehler
γ-Al_2O_3	1.6	NC	$\pm$ 0.2
SiO_2	1.01	NAA	$\pm$ 0.03
TiO_2	1.72	NAA	$\pm$ 0.04
Cr_2O_3	1.0	NC	$\pm$ 0.1
CeO_2	0.40	NC	$\pm$ 0.04
ZrO_2	0.49	NC	$\pm$ 0.05
Nb_2O_5	2.2	NC	$\pm$ 0.2
La_2O_3	1.1	NC	$\pm$ 0.1
ThO_2	1.3	NC	$\pm$ 0.1

4. Untersuchungen an $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3

4.1 Einführung

Als Folge der Reaktion zwischen dem Cluster $Os_3(CO)_{12}$ und dem Träger γ-Al_2O_3 wurde die folgende Struktur von verschiedenen Autoren angenommen /2o,22,25,71/



Struktur I

oder $[HOs_3(CO)_{10}\text{-}OAl\leq]$

Die Struktur wird bei Temperaturen höher als 15o°C thermisch abgebaut. Die Abbauprodukte sind mononukleare Tri- und Dicarbonyl-Osmium Spezies. Eine Aufspaltung der Os-Os Bindung, Bildung von Os-O Bindungen und eine Erhöhung des Oxidationszustandes des Osmiums finden statt /29,72,73/.
Smith et al. /2o/ haben festgestellt, daß die entstandenen Osmiumspezies 2-wertig sind. Die mononuklearen Tri- und Dicarbonyl-Osmiumspezies können sich ineinander umwandeln:

$$Os(CO)_3 \rightleftharpoons Os(CO)_2 + CO \qquad (Gl.\ 1)$$

wie von Knözinger und Zhao festgestellt wurde /25/.
Auch durch TEM wurden die Spezies charakterisiert und die Ergebnisse zeigen, daß das Osmium schließlich als "Ensemble" vorliegt, die aus drei benachbarten Os(II)-Komplexen bestehen und hochbeständig gegen Sintern sind /29,74/.

4.2 IR-Untersuchung (im geschlossenen System)

4.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Die thermische Stabilität des Katalysators im Vakuum und in CO-, H_2-, O_2-Atmosphäre wurde infrarotspektroskopisch untersucht. IR-Spektren im CO-Schwingungsbereich wurden aufgenommen.

4.2.1.1 Thermische Zersetzung im Vakuum

Die Abbildung 6 zeigt die Entwicklung der Carbonylschwingungsspektren während des Ausheizens.
Das Spektrum a entspricht dem Grundspektrum [2125(w), 211o (m), 2o7o (vs), 2o55 (s) und 2o3o (vs) cm^{-1}]. Es ist ähnlich den von verschiedenen Autoren beschriebenen Spektren /22,24,25/.
Nach Evakuierung bei 8o°C, Spektrum c, ist die Bande bei 212o cm^{-1} nicht mehr zu beobachten und die Intensität der

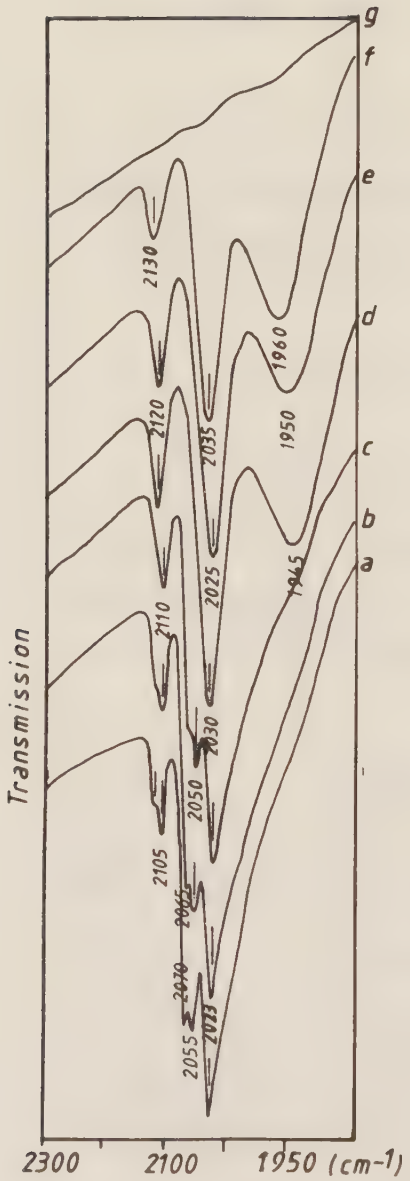


Abb. 6: Thermische Zersetzung von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 im Vakuum.
a. Grundspektrum; b. nach 4 Std. bei RT evakuiert; c. nach 1 Std. bei 8o°C evakuiert; d. nach 1 Std. bei 2oo°C evakuiert; e. nach 1/4 Std. bei 3oo°C evakuiert; f. nach 3 Std. bei 4oo°C evakuiert; g. nach 3 Std. bei 47o°C evakuiert.

Bande am Anfang bei 2o7o cm^{-1} nimmt ab. Nach 1 Stunde Evakuierung bei 2oo°C sind nur drei Banden bei 212o, 2o3o und 1945 cm^{-1} zu erkennen. Nach Evakuierung bei 4oo°C zeigen die drei Banden, die nach Evakuierung bei 3oo°C unverändert bleiben, eine Verschiebung zu höheren Frequenzen: 213o, 2o35 und 1965 cm^{-1} (Spektrum f). Keine Carbonylbanden sind zu beobachten, nachdem die Probe 3 Stunden lang bei 47o°C ausgeheizt wurde (Spektrum g).

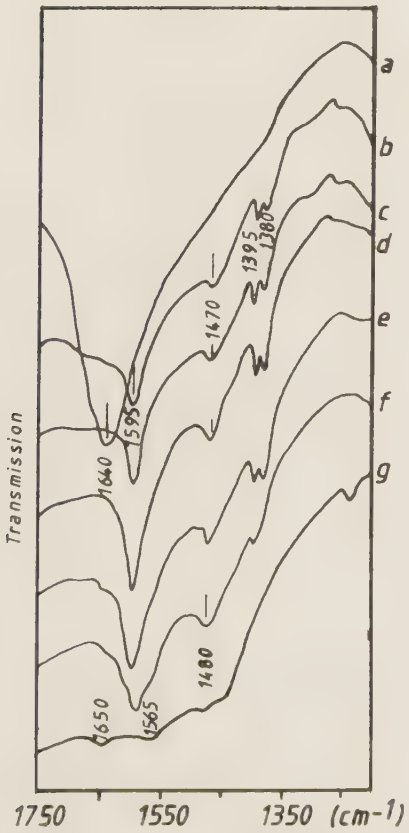


Abb. 7: Thermische Zersetzung von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 im Vakuum.
a. Grundspektrum; b. nach 4 Std. bei RT evakuiert; c. nach 1 Std. bei 8o°C evakuiert; d. nach 1 Std. bei 2oo°C evakuiert; e. nach 1/4 Std. bei 3oo°C evakuiert; f. nach 3 Std. bei 4oo°C evakuiert; g. nach 3 Std. bei 47o°C evakuiert.

Im Frequenzbereich zwischen 175o und 12oo cm^{-1} wurden, nach Evakuierung bei RT, 8o, 2oo und 3oo°C Banden bei 1595, 1395 und 138o cm^{-1} beobachtet, die antisymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen von Formiat-Spezies zuzuordnen sind (Abb. 7).
Die Stabilität der aufgrund der Zersetzung gebildeten Spezies wurde durch Carbonylierung und spätere Decarbonylierung untersucht.

4.2.1.2 Behandlung mit CO

Die Spektren, die im Verlauf der CO-Behandlung aufgenommen wurden, sind in Abb. 8 dargestellt. Die Behandlung mit CO bei Zimmertemperatur führt zu Banden bei 212o, 2o38 cm^{-1} und einer Schulter bei 196o cm^{-1} (Spektrum h). Die Intensität der drei Banden nimmt mit der CO-Behandlung bei höheren Temperaturen zu (Spektren i, j, k, l, m).
Im Bereich von 19oo bis 1ooo cm^{-1} ist folgendes zu bemerken: Die Recarbonylierung bei 8o°C verursacht die von Formiatspezies herrührende Bande bei 1595, 139o und 1375 cm^{-1} (Abb. 9). Die Lage der Banden ist temperatur-unabhängig. Bei 3oo°C werden sie leicht intensiver.

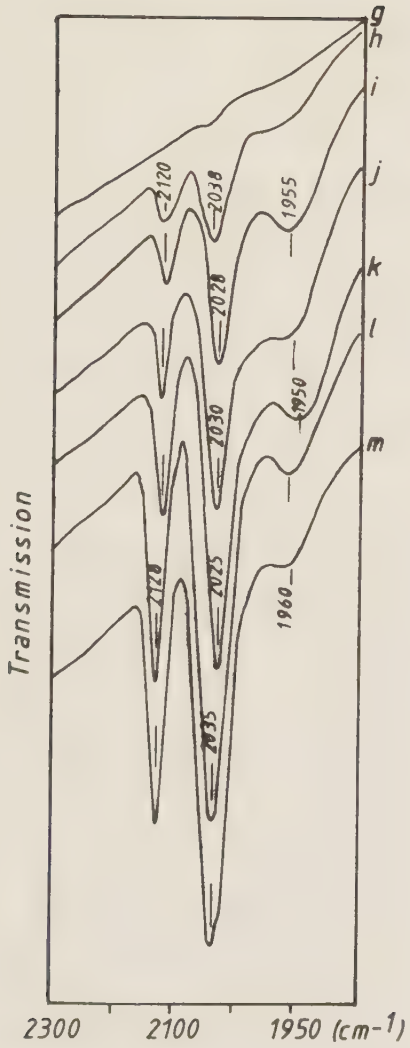


Abb. 8: CO-Behandlung von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 nach der thermischen Zersetzung.
g. nach 3 Std. bei 47o°C evakuiert; h. 1 Std. mit 2oo Torr CO bei RT behandelt; i. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 8o°C behandelt; j. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 2oo°C behandelt; k. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 3oo°C behandelt; l. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 4oo°C behandelt; m. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 47o°C behandelt.

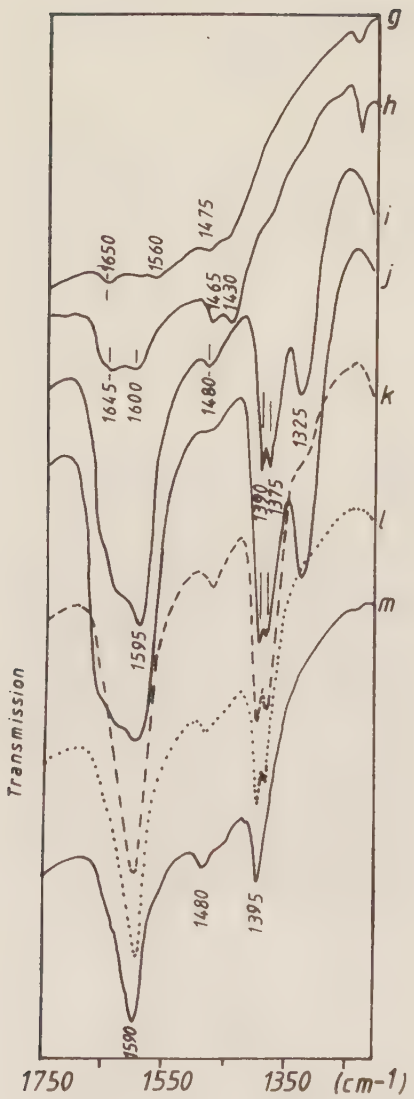


Abb. 9: CO-Behandlung von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 nach der thermischen Zersetzung.
g. nach 3 Std. bei 47o°C evakuiert; h. 1 Std. mit 2oo Torr CO bei RT behandelt; i. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 8o°C behandelt; j. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 2oo°C behandelt; k. 2 Std. mit 2oo Torr bei 3oo°C behandelt; l. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 4oo°C behandelt; m. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 47o°C behandelt.

4.2.1.3 Behandlung mit H_2

Nach Erhitzen der Probe in 2oo Torr CO bei 47o°C wurde sie in 2oo Torr H_2 bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Die Abb. 1o zeigt die Änderungen während der Behandlung. Die Bande bei 213o cm^{-1} nimmt beträchtlich mit der Temperatur ab, die bei 4oo°C fast restlos abgebaut ist (Spektrum f). Die Intensität der Bande bei 196o cm^{-1} nimmt nach H_2-Behandlung bei 3oo°C zu (Spektrum e). Eine Verschiebung der Bande zu niedrigeren Frequenzen ist zu beobachten.
Nach H_2-Behandlung bei 4oo°C ist die Intensität dieser Bande am größten. Nach H_2-Behandlung bei 45o°C sind die CO-Banden nicht mehr deutlich zu erkennen (Spektrum g). Nach der H_2-Behandlung wurde nochmals die Recarbonylierung versucht (2oo Torr CO ab RT bis 3oo°C). Die Ergebnisse sind in Abb. 1o' dargestellt. Banden bei 211o, 2o25 und 195o cm^{-1} wurden beobachtet. Die Intensitäten der Banden bei 211o und 2o25 cm^{-1} nahmen mit der Temperatur zu.

4.2.1.4 Behandlung mit O_2

Die Probe wurde nach H_2-Behandlung mit O_2 behandelt. Zwei Banden bei 2o2o und 1938 cm^{-1} sind in dem Spektrum a, Abb. 11 zu sehen. Die O_2-Behandlung bei RT verursachte keine Änderung. Jedoch führt die Behandlung mit 4oo Torr O_2 bei 2oo°C zu einer Verschiebung der Banden zu höheren Frequenzen:

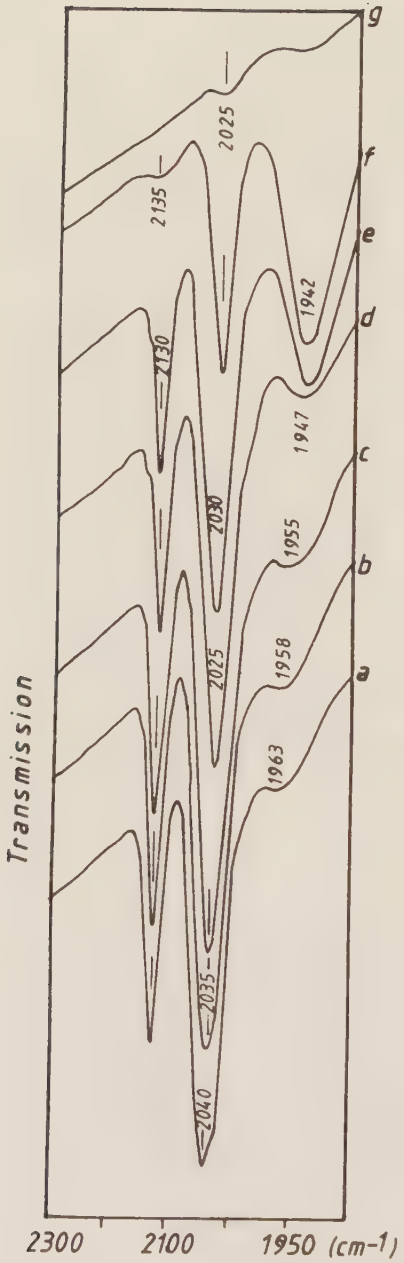


Abb. 1o: H_2-Behandlung von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3
a. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 47o°C behandelt; b. 2 Std. mit 2oo Torr H_2 bei RT behandelt; c. 2 Std. mit 2oo Torr H_2 bei 8o°C behandelt; d. 2 Std. mit 2oo Torr H_2 bei 2oo°C behandelt; e. 2 Std. mit 2oo Torr H_2 bei 3oo°C behandelt; f. 2 Std. mit 2oo Torr H_2 bei 4oo°C behandelt; e. 2 Std. mit 2oo Torr H_2 bei 45o°C behandelt.

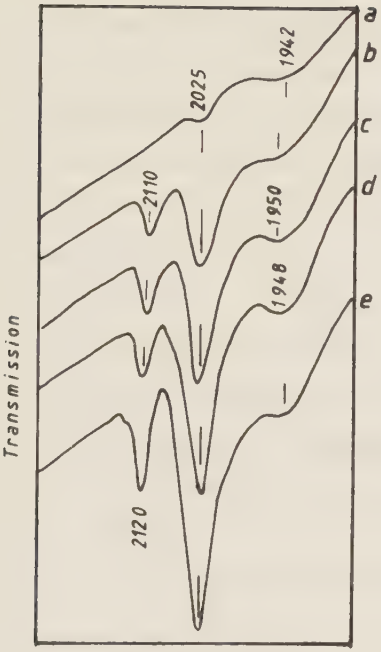


Abb. 1o': CO-Adsorption von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 nach der H_2-Behandlung
a. 2 Std. mit 2oo Torr H_2 bei 45o°C behandelt;
b. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei RT behandelt;
c. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 8o°C behandelt;
d. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 2oo°C behandelt;
e. 2 Std. mit 2oo Torr CO bei 3oo°C behandelt.

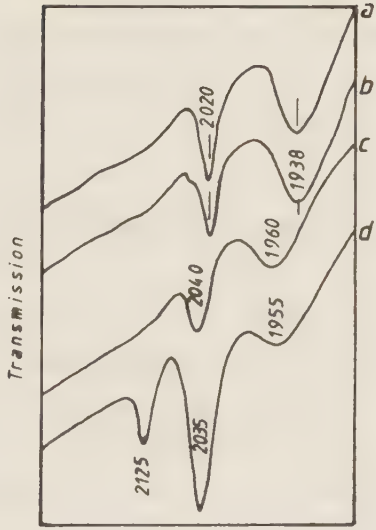


Abb. 11: O_2-Adsorption von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3
a. 2 Std. mit 2oo Torr H_2 bei 42o°C behandelt;
b. 1 Std. mit 4oo Torr O_2 bei RT behandelt; c. 1 Std. mit 4oo Torr O_2 bei 2oo°C behandelt; d. 1 Std. mit 2oo Torr CO bei 34o°C behandelt.

2o4o und 196o cm^{-1}. Eine erneute Recarbonylierung in 2oo Torr CO bei 34o°C führt zur Ausbildung der zwei Banden bei 2125 und 2o35 cm^{-1} und einer Schulter bei 1995 cm^{-1}. Die Lage der Banden bleibt verglichen mit der ersten Recarbonylierung unverändert,aber die Intensität nimmt ab.

4.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der thermischen Evakuierung stimmen damit überein, daß die Ausgangsstruktur (Struktur I) die Banden bei 2125, 211o, 2o7o, 2o55 und 2o3o cm^{-1} im Carbonylbereich zeigt, gespalten wird und mononukleare Os(II)Carbonyl-Komplexe entstehen. Die beobachtete Verschiebung der Banden bei 212o, 2o3o und 1945 cm^{-1} nach Evakuierung bei 4oo°C könnte auf eine oxidative Decarbonylierung zurückgeführt werden.
Eine Behandlung der Probe mit CO nach dem Ausheizen bis 48o°C führt nicht zum Ausgangsspektrum (Abb. 6 Spektrum a).

Die mononuklearen Spezies sind ziemlich stabil in H_2-Atmosphäre, erst bei Temperaturen höher als 3oo°C sind deutliche Änderungen zu sehen. Nach H_2-Behandlung bei 4oo°C ist fast nur $Os(CO)_2$ vorhanden, wie das Spektrum f zeigt.

Nach O_2-Behandlung bei 2oo°C wurden die Banden bei 2o2o und 1938 cm^{-1} zu höheren Frequenzen 2o4o und 196o cm^{-1} verschoben, was bedeutet, daß das Osmium nach der H_2-Behandlung in einem niedrigeren Oxidationszustand als nach der O_2-Behandlung vorliegt.

Die Recarbonylierung nach der O_2-Behandlung verursacht die von mononuklearen Osmiumspezies herrührende Bande. Sie sind jedoch weniger intensiv, was bedeutet, daß die Konzentration der CO-Koordinationsplätze reduziert wurde.
Die Bildung von Formiatspezies ist bemerkenswert. Sie wurden von Amenomiya als Intermediäre für die Wassergasreaktion nachgewiesen /75/. Die Formiatspezies wurden nicht auf reinem γ-Al_2O_3 nach CO-Behandlung beobachtet.

4.3 TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2, CO; Aktivität und Selektivität für die CO-Hydrierung

4.3.1 Experimentelle Ergebnisse

4.3.1.1 TPDE in He

Der Katalysator wurde bei linear programmierter Temperatur bis 5oo°C in einer He-Strömung erhitzt.
Das in Abb. 12 dargestellte TPDE-Profil zeigt, daß die Erhitzung des Katalysators in He-Strömung zu CO-, CO_2-, H_2-, CH_4- und H_2O-Entwicklung führt. Bei qualitativer Analyse der TPDE-Profile kann man verschiedene Bereiche erkennen, in denen charakteristische Produkte entstehen.
Bereich I: RT - 12o°C.
In diesem Bereich ist ein CO_2-Maximum bei ca. 1oo°C zu sehen, ebenfalls beginnen die CO- und H_2-Entwicklung.

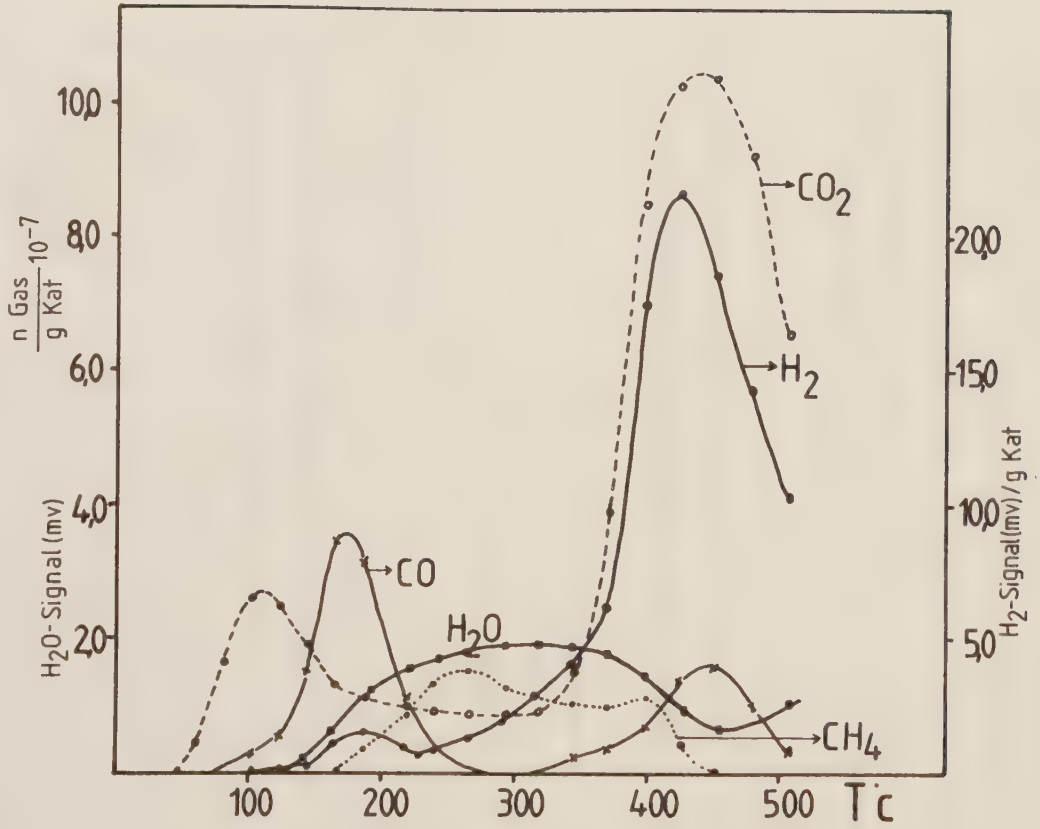


Abb. 12: TPDE von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 in He

Bereich II: 12o - 2oo°C.
Ein CO- und H_2-Maximum bei etwa der gleichen Temperatur ist in diesem Bereich zu erkennen, ebenfalls beginnt die H_2O- und CH_4-Entwicklung.
Bereich III: 2oo - 3oo°C.
Eine Abnahme der CO Entwicklung und die gleichzeitige Zunahme der CH_4-Bildung sind in diesem Bereich zu beobachten, ebenfalls das CH_4-Maximum bei 25o°C.
Bereich IV: 3oo - 5oo°C.
In diesem Bereich ist zu bemerken, daß die H_2 - und CO_2-Entwicklung bei der gleichen Temperatur ein Maximum erreichen. Ab ca. 35o°C beginnt die H_2O-Entwicklung abzunehmen. Ein CO-Maximum ist bei ca. 45o°C zu sehen. CH_4 wird weiter gebildet, bis ca. 45o°C. Bei dieser Temperatur ist kein CH_4 mehr zu sehen.

4.3.1.2 Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur - TPR.

Nach der TPDE in He wurde die ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur unter Standardbedingungen (Abschnitt 2.2.3.2) untersucht, indem ein ($CO+H_2$)-Gemisch in He während des Erhitzens über den Katalysator geleitet wurde.
Wie das Reaktionsprofil in Abb. 13 zeigt, entstehen CH_4, CO_2 und H_2O als Reaktionsprodukte. Ab 4o°C beginnt die CO_2-Entwicklung; die gebildete Menge an CO_2 nimmt plötzlich ab 3oo°C zu. Die CH_4-Bildung beginnt bei 25o°C. Die H_2O-Bildung erfolgt

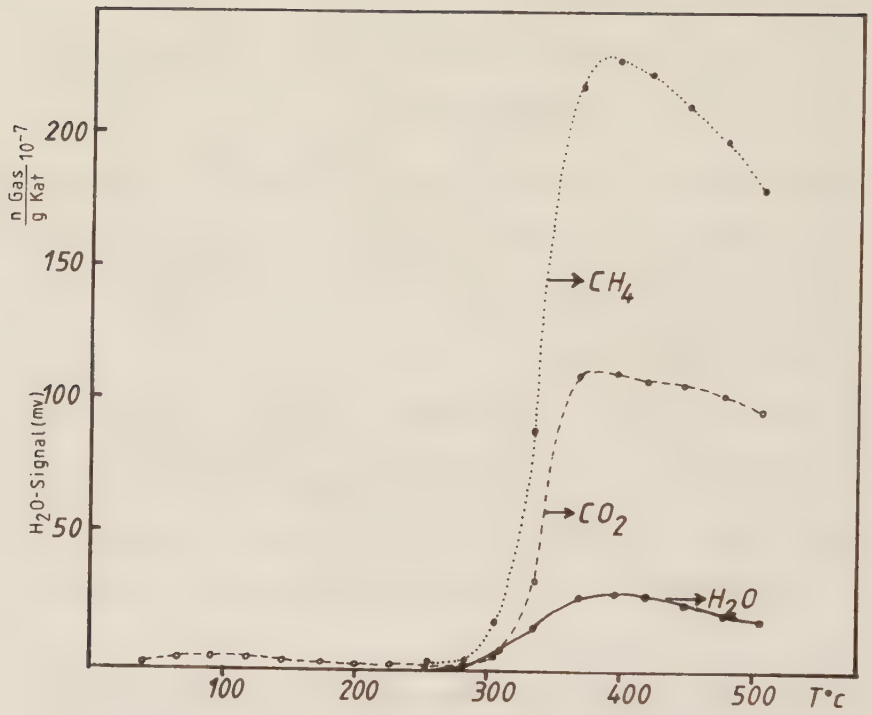


Abb. 13: TPR von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3

gleichzeitig mit der CH_4-Entwicklung. Bei 390°C erreicht die CH_4-Bildung ein Maximum. Danach fällt die Aktivität zur CH_4-Bildung allmählich. Ebenfalls fällt die CO_2- und H_2O-Bildung allmählich ab.

4.3.1.3 CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 3o3°C

Nach der TPDE in He und der TPR läßt man auf der gleichen Probe CO 1o ml/min 5o min lang über den Katalysator strömen, danach nur He, 4o min lang (bis kein CO-Signal im Gaschromatogramm mehr erscheint), danach wurde eine H_2-Strömung (2o ml/min) eingestellt.

Wie Abb. 14 zeigt, wird während der CO-Strömung CO_2 als Produkt beobachtet. In Anwesenheit des Wasserstoffs wurde Methan gebildet. Der Anteil reaktiven Kohlenstoffs betrug nur etwa 11 % des insgesamt gebildeten.

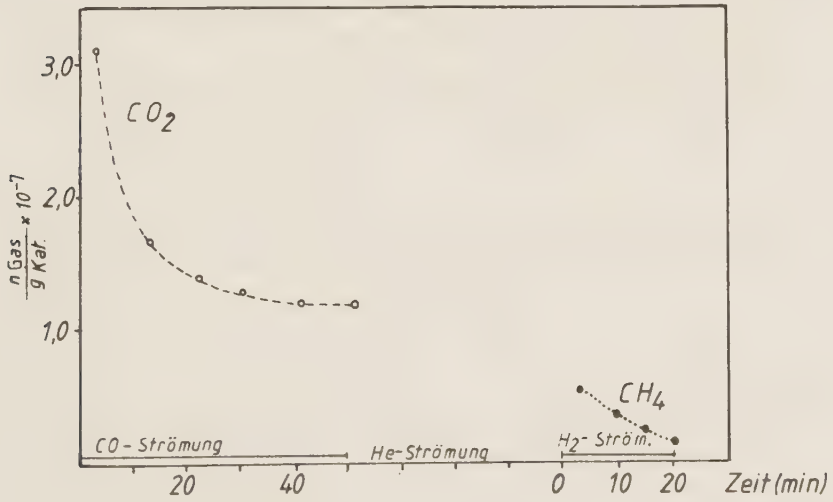


Abb. 14: CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 3o3°C
$[Os_3(CO)_{12}/\ \gamma\text{-}Al_2O_3]$

4.3.1.4 Die $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Die Aktivität des $Os_3(CO)_{12}/\gamma$-Al_2O_3 Katalysators für die $(CO+H_2)$-Reaktion wurde unter isothermen Standardbedingungen untersucht. Bei drei verschiedenen Temperaturen, 303, 329 und 353°C, wurde ein $(CO+H_2)$-Gemisch in He über den Katalysator geleitet. Die Ergebnisse sind in Abb. 15 dargestellt.
Bei 303°C sind als Reaktionsprodukte CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4 und H_2O zu erkennen. Bei 329°C wurden als Reaktionsprodukte nur CH_4, CO_2, H_2O und nur am Anfang des Versuchs C_2H_6 beobachtet. bei 353°C entstehen CH_4, CO_2 und H_2O als Produkte. Bei dieser Temperatur bleibt die Aktivität des Katalysators im Vergleich mit der Aktivität bei niedrigeren Temperaturen mit der Zeit unverändert. Der Temperatureffekt auf die Produktverteilung ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/\gamma$-Al_2O_3 für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in He

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{kw} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
303	9.3	84.3	1.3	75.6	1.1	7.6
329	84.5	66.0	-	66.0	-	-
353	97.5	66.9	-	66.9	-	-

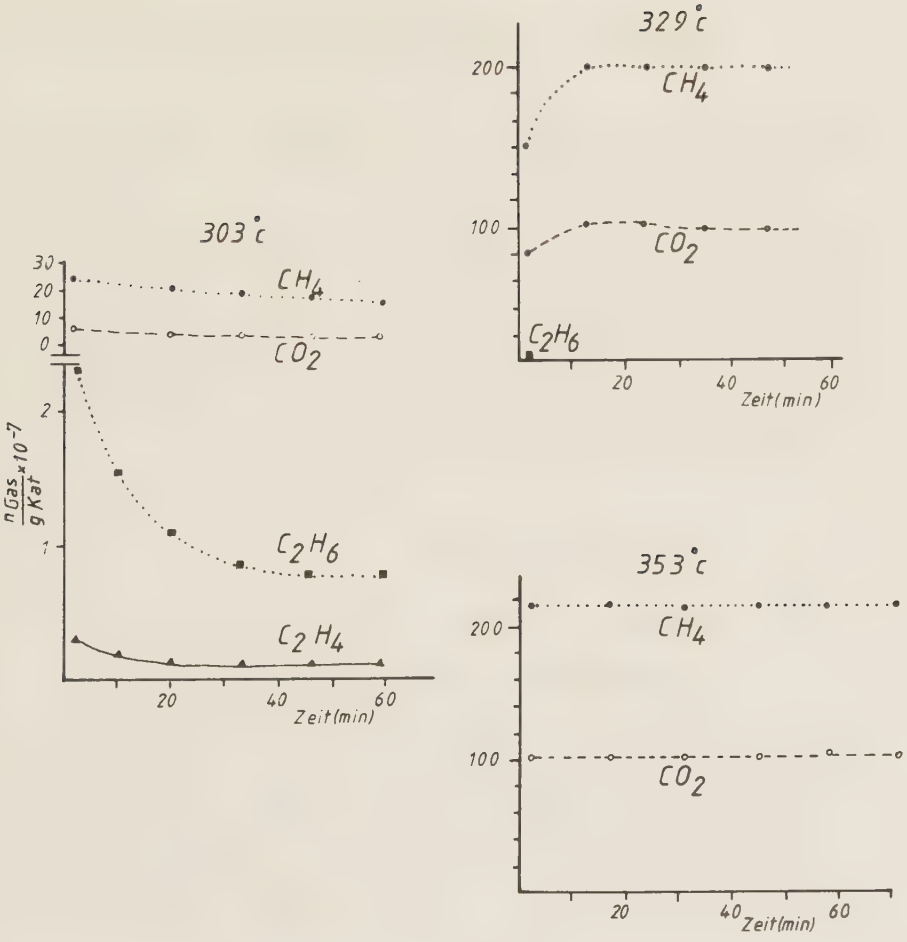


Abb. 15: $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in He. $[Os_3(CO)_{12}/\gamma\text{-}Al_2O_3]$

4.3.1.5 Blindversuch auf reinem Aluminiumoxid

Ein Blindversuch wurde auf γ-Aluminiumoxid in Abwesenheit vom Cluster-Komplex für die ($CO+H_2$)-Reaktion unter stationären Bedingungen bei 3oo, 32o und 35o°C durchgeführt. Das verwendete Aluminiumoxid wurde vor dem Versuch bei 35o°C 1 Stunde lang in strömendem Sauerstoff vorbehandelt.
CH_4-, C_2H_6-, C_2H_4-Signale können nicht nachgewiesen werden. Nur am Anfang wurde ein kleiner CO_2-Peak, der mit der Zeit schnell kleiner wurde, beobachtet.

4.3.1.6 Stufenweise TPDE in He

Es wurde die thermische Zersetzung mit programmierter Temperatur in strömendem He bis 3oo°C durchgeführt, danach wurde die Aktivität des Katalysators für die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen untersucht (3o3, 31o°C). Der Katalysator war unter diesen Bedingungen völlig inaktiv. Danach wurde die Zersetzung bis 4oo°C weitergeführt und die Aktivität wieder untersucht (3o3, 31o°C). Jetzt wurden CH_4, C_2H_6, C_2H_4, CO_2 und H_2O als Reaktionsprodukte nachgewiesen.
Die thermische Zersetzung wurde bis 458°C weitergeführt und die Aktivität wieder untersucht (3o3, 31o°C). CH_4,C_2H_6, C_2H_4, CO_2 und H_2O wurden als Produkte beobachtet, aber nur die Menge an CH_4 wird größer; die Mengen an C_2H_6, C_2H_4 und CO_2 bleiben im Vergleich mit den nach Erhitzen bis 4oo°C gemessenen unverändert.

4.3.1.7 TPDE in CO

Die Zersetzung von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 bei programmierter Temperatur wurde in CO-Strömung (Standardbedingungen) durchgeführt. In den TPDE-Profilen in Abb. 16 sind CO_2 und H_2O als Zersetzungsprodukte während des Erhitzens zu erkennen. Bei qualitativer Analyse sind zwei verschiedene Bereiche zu erkennen.
Bereich I: RT - 150°C, in dem eine CO_2-Entwicklung ab 40°C mit CO_2-Maximum bei 120°C zu sehen ist.
Bereich II: 150 - 500°C, in welchem eine intensive CO_2-Entwicklung (neben H_2O-Bildung) zu sehen ist. Die größte gebildete CO_2-Menge wird bei ca. 470°C beobachtet. CH_4 ist nicht nachzuweisen.

4.3.1.8 H_2-Angebot nach der TPDE in CO bei 300°C

Nach der TPDE in CO wurde mit He gespült bis CO nicht mehr nachweisbar war. Danach wurde H_2 bei 300°C über den Katalysator geleitet. CH_4 wurde in meßbarer Menge gebildet, aber die CH_4-Menge fiel sehr schnell ab.

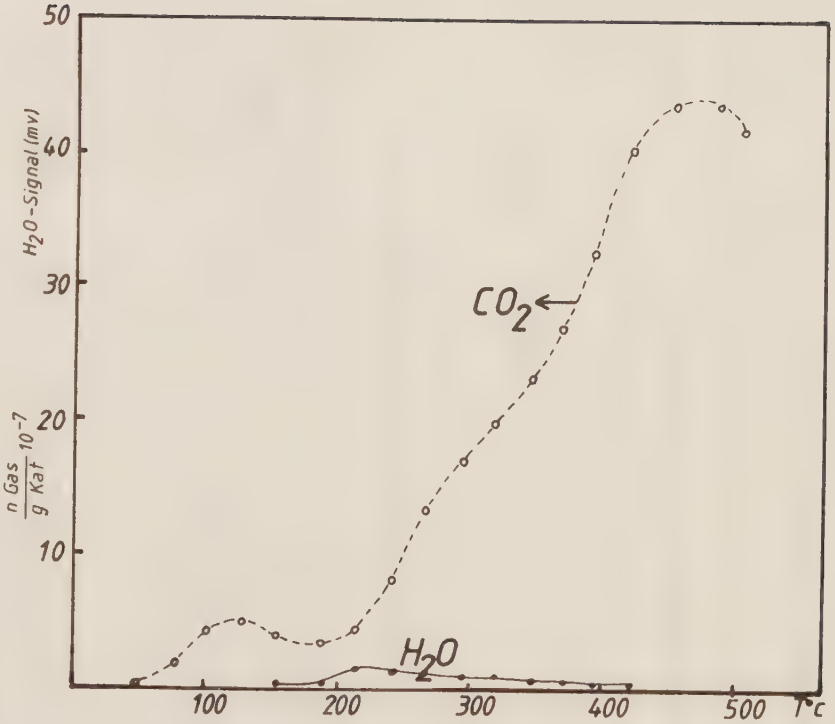


Abb. 16: TPDE von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 in CO

4.3.1.9 $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in CO

Die Aktivität des Katalysators wurde nach der TPDE in CO untersucht. Die Ergebnisse unterschieden sich von denjenigen nach der TPDE in He. Es wurde die Reaktion bei 302, 320 und 350°C untersucht, ohne daß meßbare Produktmengen nachzuweisen waren. Erst bei 361°C wurde eine meßbare Aktivität gefunden. Die Ergebnisse bei dieser Temperatur sind in Abb. 17 zu sehen.

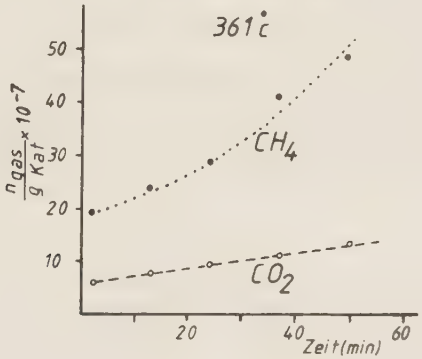


Abb. 17: $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach TPDE in CO. $[Os_3(CO)_{12}/\gamma\text{-}Al_2O_3]$

4.3.1.1o TPDE in H_2

Die thermische Zersetzung in strömendem H_2 wurde durchgeführt. Wie das TPDE-Profil in Abb. 18 zeigt, sind drei verschiedene Bereiche zu erkennen.

Bereich I: RT - 14o°C. In diesem Bereich ist ein CO_2-Maximum bei ca. 125°C zu sehen.

Bereich II: 14o - 2oo°C. In diesem Bereich beginnen die CH_4- und H_2O-Bildung bei der gleichen Temperatur. Ebenfalls ist in diesem Bereich ein CO-Maximum bei ca. 16o°C zu erkennen.

Bereich III: 2oo - 5oo°C. In diesem Bereich ist eine große CH_4-Entwicklung zu sehen. Zwei CH_4-Maxima sind bei ca. 25o°C und 32o°C zu unterscheiden. Ebenfalls sind ein kleines CO-Maximum bei ca. 22o°C und die H_2O-Bildung in dem ganzen Bereich zu sehen.

4.3.1.11 $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2

Gleich nach der Zersetzung in H_2 wurde die Aktivität des Katalysators unter isothermen Bedingungen bei 3o1, 329 und 359°C untersucht.

Wie die Abb. 19 zeigt, sind als Reaktionsprodukte bei 3o1°C CH_4, CO_2, C_2H_4, C_2H_6 und H_2O zu beobachten. Die gebildete CH_4-Menge fällt am Anfang schnell ab. Bei 329°C werden als Reaktionsprodukte CH_4, C_2H_6, CO_2 und H_2O gebildet. Bei 359°C wird nur CH_4 als Kohlenwasserstoff gebildet. CO_2 und H_2O sind auch als Produkte entstanden.

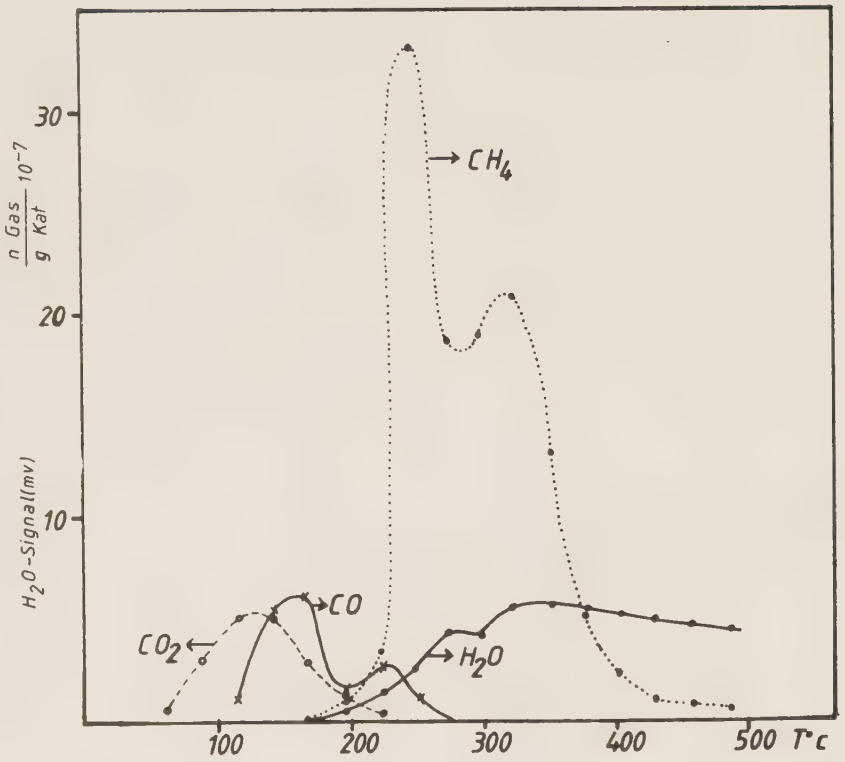


Abb. 18: TPDE von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 in H_2

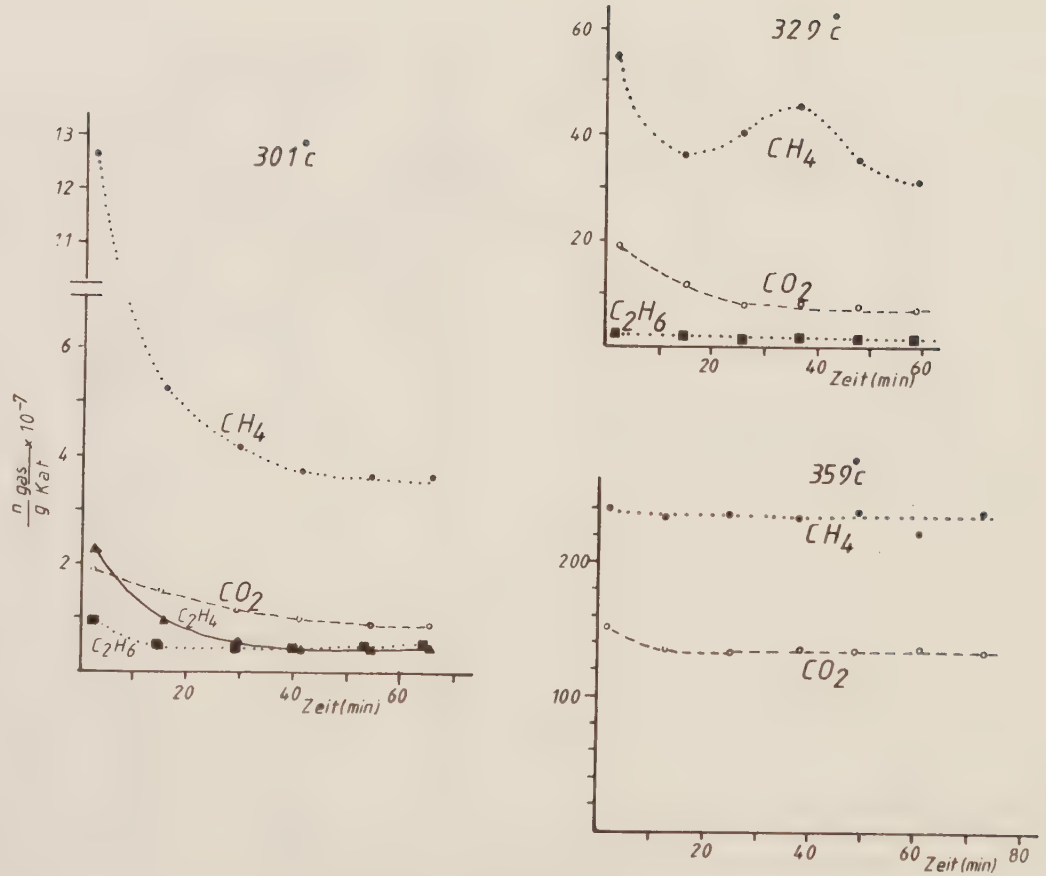


Abb. 19: (CO+H_2)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach TPDE in H_2, [$Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3]

Die Menge von CH_4 nimmt mit der Temperatur zu. C_2H_6 wurde nur bei 3o1 und 329°C gebildet. C_2H_4 wurde nur bei niedrigster Temperatur, 3o1°C, beobachtet. Die Aktivität des Katalysators zur CH_4-Bildung bleibt bei 359°C konstant, im Vergleich mit derjenigen bei 3o1 und 329°C.
Die Tabelle 6 zeigt den Temperatureffekt auf die Produkt-Verteilung.

Tabelle 6: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 für die ($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in H_2

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{kw} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o1	2.5	91.5	16.9	6o.5	15.5	15.5
329	15.4	82.6	-	75.6	-	7.o
359	95.o	63.1	-	63.1	-	-

Die Spektren des Katalysators vor und nach der Verwendung als Katalysator für die ($CO+H_2$)-Reaktion sind in Abb. 2o dargestellt.

Der Osmium-Gehalt der drei verwendeten Proben wurde bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 dargestellt.

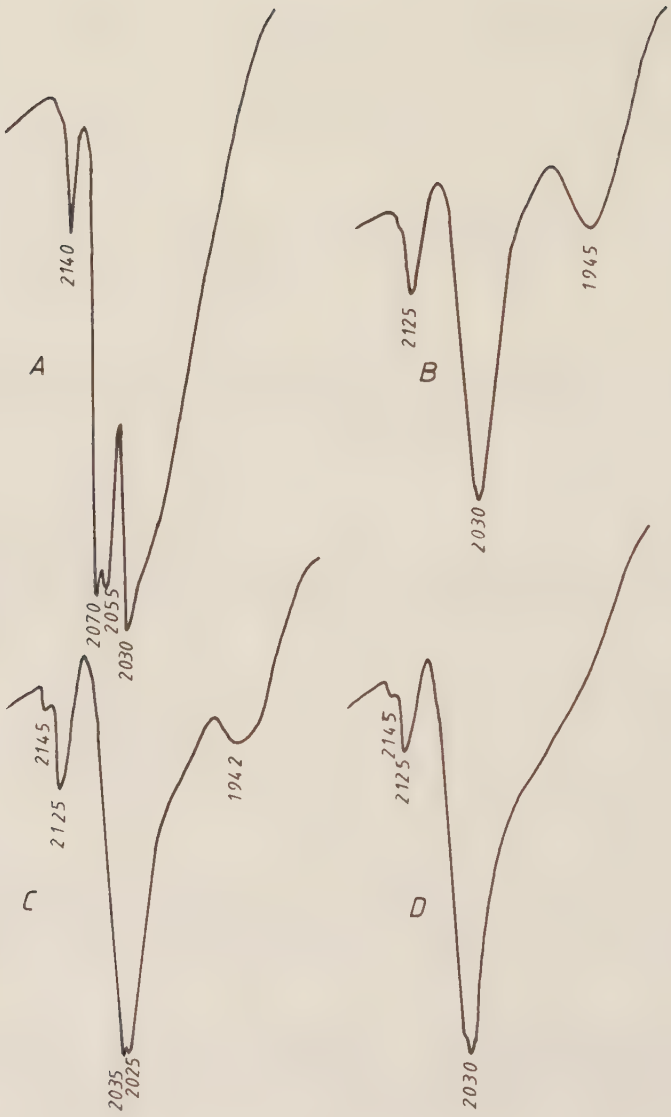


Abb. 2o: Spektren von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 vor und nach ihrer Verwendung als Katalysator für die ($CO+H_2$)-Reaktion. a. frische Probe; b. nach TPDE in He; c. nach TPDE in CO; d. nach TPDE in H_2.

Tabelle 7: Os-Analyse der verwendeten $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3-Proben

	% Os
frische Probe	1.59
TPDE in He	1.45
TPDE in H_2	1.71
TPDE in CO	1.53

4.3.2 IR-Spektroskopische Untersuchung der TPDE von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 in He-, CO- und H_2-Strömung

4.3.2.1 TPDE in He

Die TPDE in strömendem He wurde durch IR-Spektroskopie untersucht. Die Temperaturunterbrechungen wurden gemäß den jeweiligen TPDE-Profilen gewählt, bei denen man deutliche Änderungen in der Gas-Entwicklung bemerkt.

IR-Spektren im CO-Schwinungsbereich wurden aufgenommen und in Abb. 21 wiedergegeben. Der Katalysator wurde bis 5oo°C (6.2°C/min Heizrate 49.9 ml/min He) erhitzt.

Wie das Spektrum b, Abb. 21 zeigt, werden die Banden, die dem Ausgangsprodukt zugeordnet werden, abgebaut und neue Banden bei 2125, 2o25 und 1945 cm^{-1} erscheinen.

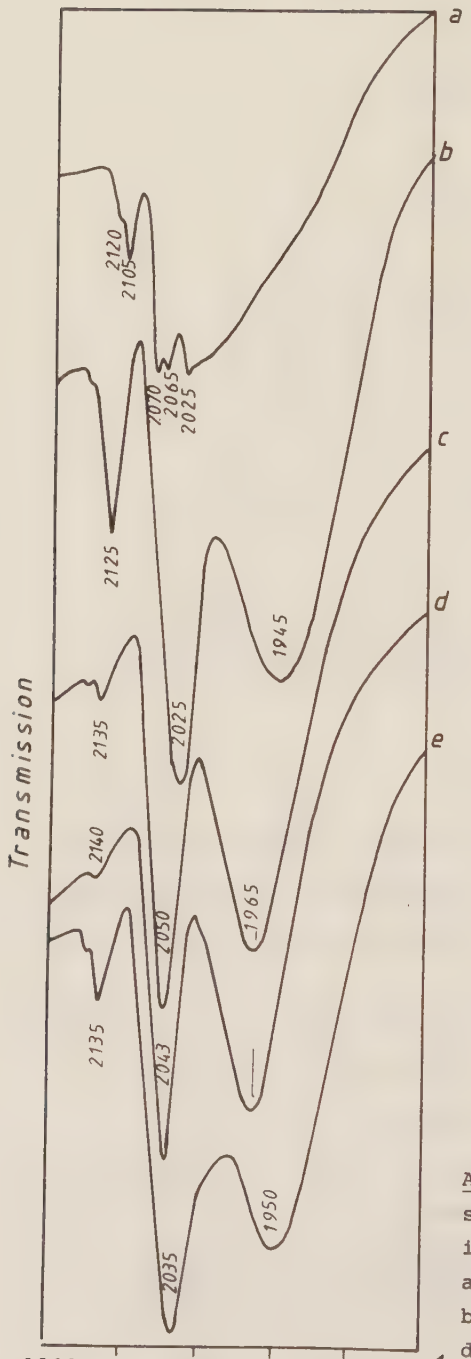


Abb. 21: IR-spektroskopische Untersuchung der TPDE in He von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3
a. Grundspektrum; b. TPDE bis 300°C; c. TPDE bis 460°C; d. TPDE bis 500°C; e. $(CO+H_2)$-Reaktion bei 305°C, 30 Min.

Der Katalysator wird weiter bis 46o°C ausgeheizt (Spektrum c). Das Spektrum zeigt, daß die Intensität der Bande bei 2125 cm^{-1} abnimmt und ihre Lage zur höheren Frequenz 2135 cm^{-1} verschoben ist. Die Bande bei 2o25 cm^{-1} wurde zu 2o5o cm^{-1} verschoben. Die Bande bei 1945 cm^{-1} wird intensiver und ihre Lage von 1945 auf 1965 cm^{-1} verschoben. Der Katalysator wurde weiter bis 5oo°C erhitzt (Spektrum d). Eine Schulter bei 214o cm^{-1} nach der Behandlung ist zu sehen. Die Bande bei 2o25 cm^{-1} wurde bis 2o5o cm^{-1} verschoben. Die Lage der Bande bei 1965 bleibt unverändert.

Nach der Zersetzung bis 5oo°C in strömendem He wurde der Katalysator einem ($CO+H_2$)-Gemisch bei 3o5°C ausgesetzt. [CO-Strömung: 3o ml/min, H_2-Strömung: 6o ml/min]. Das Spektrum nach der 3o Min. langen Reaktion (Spektrum e) zeigt drei Banden bei 2135, 2o35 und 195o cm^{-1}.

4.3.2.2 TPDE in CO

Die durch IR-Spektroskopie untersuchte thermische Zersetzung in CO-Atmosphäre (3o ml/min, 5o% in He) wird in Abb. 22 dargestellt. Der Katalysator wurde bis 11o°C ausgeheizt (Spektrum b). Nach der Behandlung ist nur die Lage der Bande bei 21o5 bis 211o cm^{-1} verschoben. Die Anzahl der Banden wie die Intensität der anderen bleibt unverändert. Nach Erhöhung der Temperatur auf 18o°C (Spektrum c) wird die Schulter bei 2o25 cm^{-1} breiter. Nach Erhitzen des Katalysators bis 33o°C (Spektrum d) erscheinen zwei intensive Banden bei 2125 und 2o3o cm^{-1} und eine Schulter bei

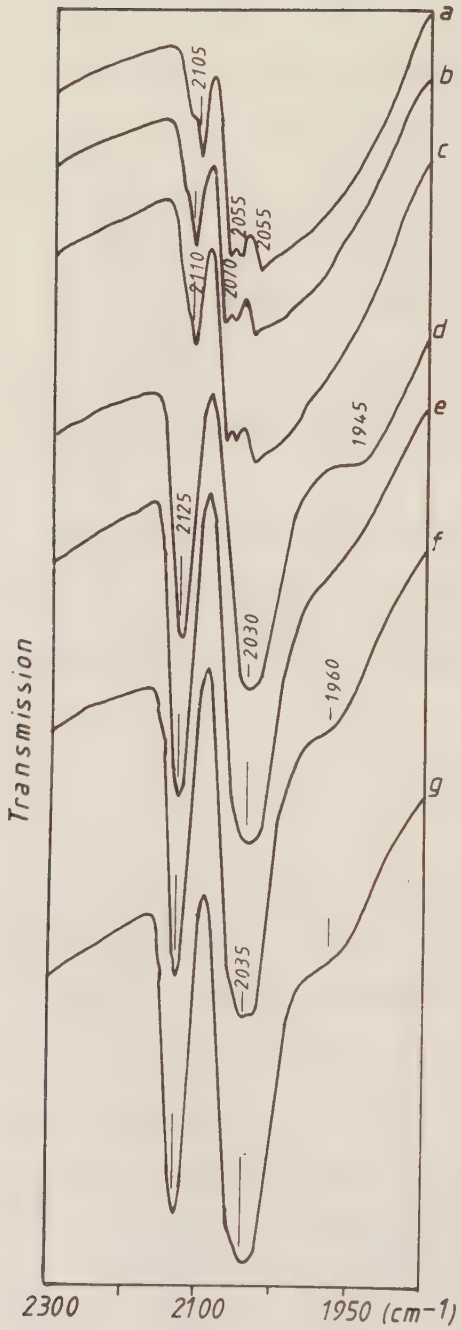


Abb. 22: IR-spektroskopische Untersuchung der TPDE in CO von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3
a. Grundspektrum; b. TPDE bis 110°C; c. TPDE bis 180°C; d. TPDE bis 330°C; e. TPDE bis 390°C; f. TPDE bis 460°C; g. $(CO+H_2)$-Reaktion bei 301°C, 30 Min.

1945 cm^{-1}. Die Intensität der beiden Banden bei 2125 und 2o3o cm^{-1} wird größer nach Erhitzen bei 39o°C und die Schulter bei 1945 cm^{-1} ist nicht mehr so deutlich. Nach dem Erhitzen bis 46o°C wurde die Bande bei 2o3o cm^{-1} bis 2o35 cm^{-1} verschoben und eine neue Schulter erscheint bei 196o cm^{-1}.

Nach der thermischen Zersetzung in CO bis 46o°C wurde der Katalysator einem ($CO+H_2$)-Gemisch bei 3o1°C ausgesetzt [CO-Strömung: 3o ml/min, H_2-Strömung 6o ml/min] und das Spektrum nach der Behandlung aufgenommen (Spektrum g). Die Lage und Intensität der Bande bei 2125, 2o35 und 196o cm^{-1} bleibt unverändert.

4.3.2.3 TPDE in H_2

Die thermische Zersetzung in H_2 wurde durch IR-Spektroskopie untersucht. Die Bedingungen waren 6o ml/min, Heizrate 6.2°C/min. Die Ergebnisse sind in Abb. 23 dargestellt.
Nach dem Ausheizen bis 17o°C sind vier Banden bei 212o, 2o85 und 2o15 und 1938 cm^{-1} zu unterscheiden (Spektrum b). Die Intensität der Bande bei 212o cm^{-1} nimmt mit der Temperatur ab, während die Intensität der Bande bei 1938 cm^{-1} zunimmt. Nach der Zersetzung bei 23o°C erscheint eine neue kleine Bande bei 215o cm^{-1}, die bis nach der Zersetzung bei 36o°C bleibt. Nach der Zersetzung bei 5oo°C ist keine CO-Bande zu beobachten. Nach der thermischen Zersetzung bis 5oo°C wurde der Katalysator einer ($CO+H_2$)-Mischung bei 3o9°C, 3o Min. lang ausgesetzt (Gleiche Bedingungen wie bei TPDE in He und bei TPDE in CO). Bevor das Spektrum aufgenommen wurde, wurde die Probe mit He 1o Min.

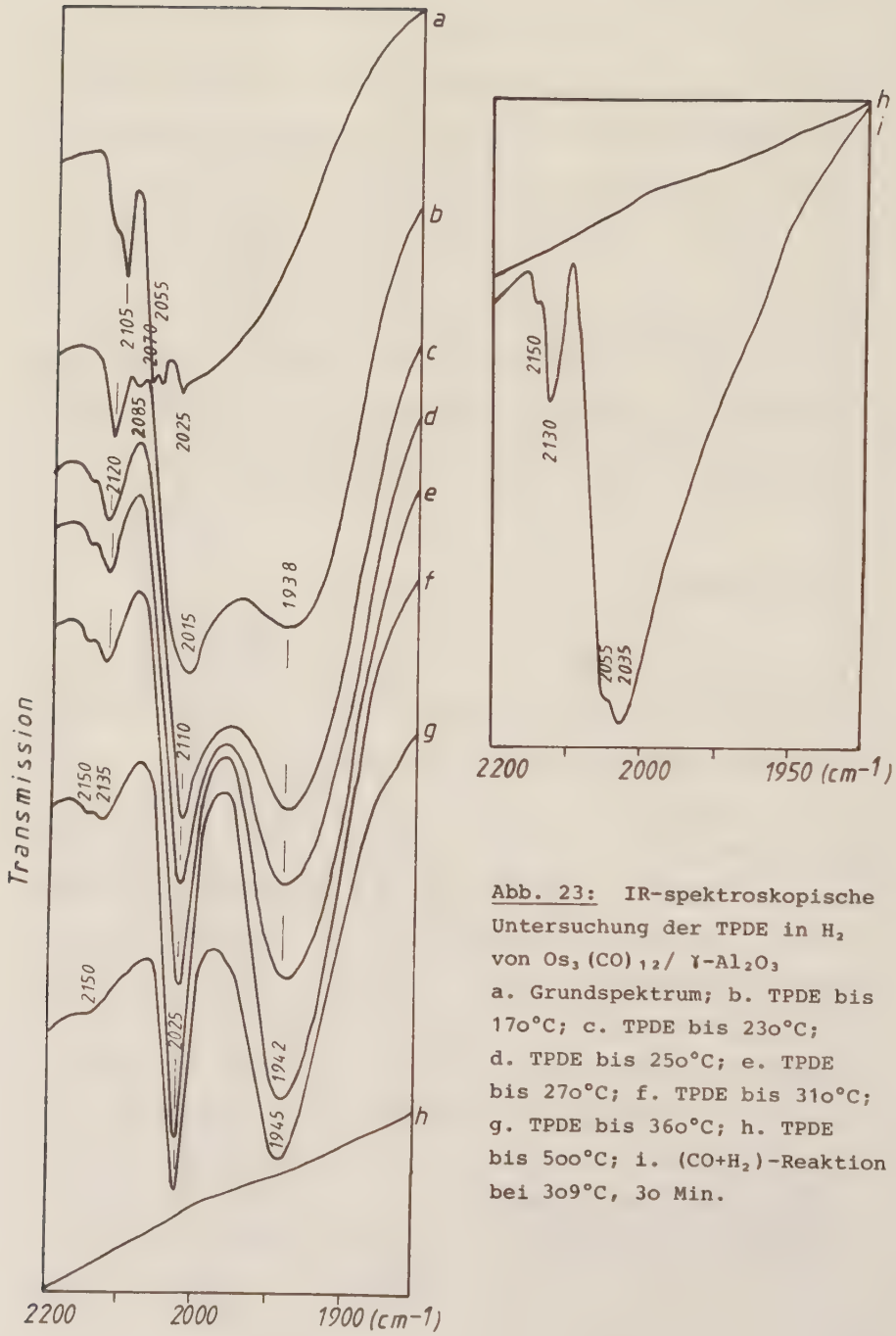


Abb. 23: IR-spektroskopische Untersuchung der TPDE in H_2 von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3
a. Grundspektrum; b. TPDE bis 17o°C; c. TPDE bis 23o°C; d. TPDE bis 25o°C; e. TPDE bis 27o°C; f. TPDE bis 31o°C; g. TPDE bis 36o°C; h. TPDE bis 5oo°C; i. ($CO+H_2$)-Reaktion bei 3o9°C, 3o Min.

lang gespült (Spektrum i). Das Spektrum zeigt Banden bei 2150, 2130, 2055 und 2035 cm^{-1}.

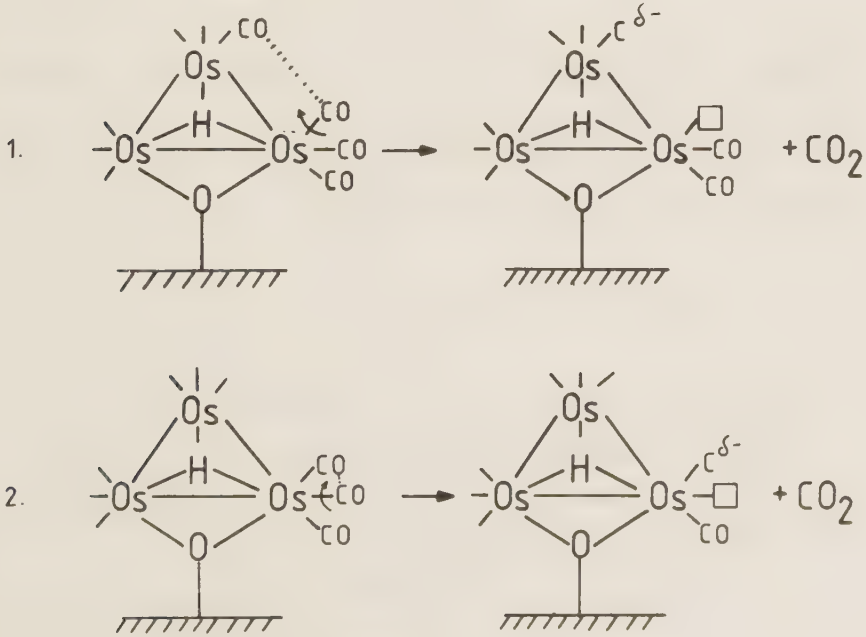
4.4 Diskussion

TPDE in He

Das in Abb. 12 dargestellte TPDE-Profil, das der Zersetzung in He entspricht, erlaubt die folgenden qualitativen Aussagen: Das CO_2-Maximum im Bereich I bedeutet, daß entweder die CO-Disproportionierung (Gleichung 2) stattfindet,

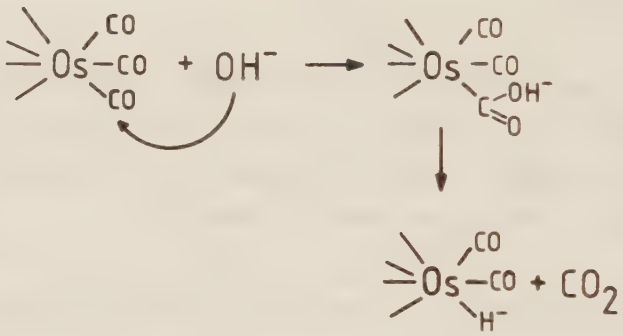
$$2CO(Ligand) \longrightarrow C + CO_2 \quad \text{(Boudouard Reaktion} \quad \text{(Gl.2)}$$

Ein mögliches Schema wäre:



Schema I

oder eine Oxidation eines Liganden CO durch die OH-Gruppe (Schema II) (nucleophiler Angriff von OH^- am Kohlenstoffatom des koordinierten CO). Der Mechanismus für solche CO_2-Entwicklung wurde von Brown vorgeschlagen /76a/.



Schema II

Im Bereich II liegen die CO- und H_2-Maxima bei gleicher Temperatur, was bedeutet, daß eine Redox-Reaktion (Gl. 2) zwischen dem nullwertigen Carbonyl-Komplex und den OH-Gruppen des Trägers auf der Oberfläche abläuft /9,61/.

$$M(CO)_j + n(\sigma\text{-}OH) \xrightarrow{\Delta} (\sigma\text{-}O^-)_n M^{n+} + \frac{n}{2} H_2 + jCO \qquad \text{(Gl. 3)}$$

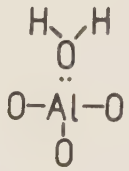
Im Bereich III ist ein CH_4-Maximum zu erkennen, ebenfalls ist eine deutliche Abnahme der CO-Entwicklung und eine gleichzeitige Zunahme der CH_4-Bildung zu beobachten, was bedeutet, daß die CO-Hydrierung stattfindet (Gl. 4).

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \text{(Gl. 4)}$$

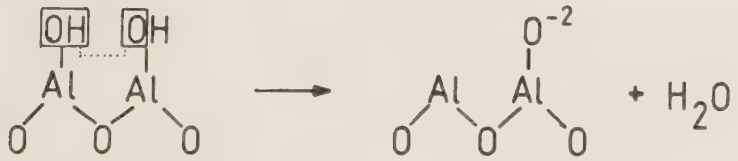
Im Bereich IV ist die gleichzeitige H_2- und CO_2-Entwicklung zu erkennen, das heißt, daß die Wassergas-Reaktion überwiegend stattfindet.

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad (\Delta H_{298} = 9.9 \text{ kcal/mol}) \qquad \text{(Gl. 5)}$$

Da adsorbiertes molekulares Wasser

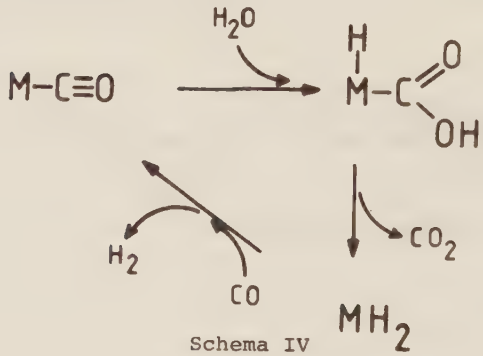


vermutlich nicht mehr auf der Al_2O_3-Oberfläche nach der thermischen Vorbehandlung bei 350°C vorhanden ist, kann das Wasser entweder aus der CO-Hydrierung (Gl.4) oder aus der Dehydroxylierung des Al_2O_3 während des Erhitzens bei Temperaturen höher als 350°C stammen



Schema III

Der Mechanismus für die WGS-Reaktion bei homogener Katalyse wurde von Laine et al. vorgeschlagen /76b/ (Schema IV).



Schema IV

Das CO-Maximum in diesem Bereich ist keine Überraschung, weil die WGS-Reaktion (Gl. 5) ein Gleichgewicht ist. Die Zunahme der H_2O-Bildung ab 450°C kann eine Folge der Dehydroxylierung des Al_2O_3 bei höherer Temperatur sein. Methan wird ab 430°C nicht mehr beobachtet. Es findet eine Konkurrenz zwischen der CO-Hydrierung und der WGS-Reaktion statt (Gl.3 und 4), wobei die WGS-Reaktion gegenüber der CO-Hydrierung vorherrscht.

Das TPDE-Profil zeigt deutlich die folgenden Charakteristiken:

Die Zusammensetzung des Katalysators verändert sich während der Temperatursteigerung. Die CO-, CO_2-, CH_4-, H_2- und H_2O-Entwicklung durch die diskutierten Reaktionen ist ein Anzeichen für die Bildung von mononuklearen Spezies und möglicherweise Bildung koordinativ ungesättigter Spezies, welche für die Aktivität des Katalysators, beispielsweise bei der Methanation oder

bei der WGS-Reaktion verantwortlich sein könnten.

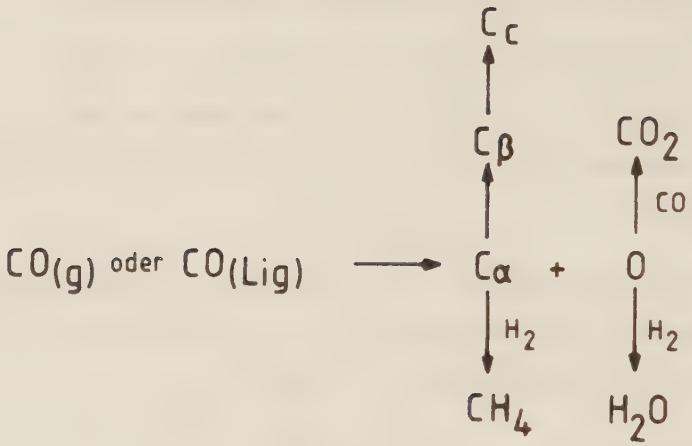
Die Bedeutung der H_2-Entwicklung liegt darin, daß sie auf eine Wechselwirkung zwischen dem Os-Carbonyl-Komplex und dem Al_2O_3 und außerdem auf eine Oxidation des Osmiums durch das Al_2O_3 hinweist.

Das Auftreten von verschiedenen CO-, CH_4-, CO_2-Maxima in den TPDE-Profilen ist bemerkenswert, d.h. die CO-Liganden sind chemisch nicht äquivalent.

TPR-Diskussion

Wie das Reaktions-Profil in Abb. 13 zeigt, erfolgt die CO-Hydrierung nach einer Temperatur höher als 3oo°C, wodurch CH_4, CO_2 und H_2O als Produkte entstehen. Eine frühere CO_2-Bildung ist zu erkennen, was ein Anzeichen dafür sein könnte, daß Kohlenstoff durch die CO-Disproportionierung entsteht und die CH_4-Bildung durch die Hydrierung dieses Kohlenstoffs erfolgt.
Die beginnende Bildung von CH_4 und H_2O in dem gleichen Temperaturbereich stimmt damit überein, daß die Aufspaltung der CO-Bindung der mögliche geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Methanation ist.

Wenn CO reagiert, könnte es durch Dissoziation C und O bilden (Schema V).



Schema V

wobei g gas

C_α atomarer Kohlenstoff

C_β amorpher Kohlenstoff

C_c graphitischer Kohlenstoff

bedeutet /77/.

Den allmählichen Aktivitätsverlust bei der CH_4-Produktion könnte man als eine Folge der Inaktivität des Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen sehen. Es wurde festgestellt, daß der bei der CO-Dissoziation gebildete Kohlenstoff sehr reaktiv ist, aber sehr leicht seine Aktivität bei thermischem Altern verliert /78.79/.

CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 303°C

Die während der CO-Strömung gebildete Menge an CO_2 stammt von der CO-Disproportionierung (Gl. 9), bei der auch C gebildet wird. Dieser Kohlenstoff wandelt sich in Anwesenheit von Wasserstoff partiell zu CH_4 um.

Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die gebildete CH_4-Menge mit der Temperatur zunimmt. Dieser Temperatureffekt ist ähnlich dem Temperatureinfluß auf die Selektivität für die Fischer-Tropsch (FT) Katalysatoren: Wenn die Betriebstemperatur steigt, ändert sich die Produktverteilung zugunsten von Kohlenwasserstoffen mit leichterem Molekulargewicht /80/.

Stufenweise TPDE in He

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die für die ($CO+H_2$)-Reaktion aktiven Spezies im Temperaturbereich von 300°C bis 400°C gebildet werden.

TPDE in CO

Wie die Abb. 16 zeigt, entsteht als Hauptprodukt CO_2, d.h. die CO-Disproportionierung läuft im ganzen Temperaturbereich ab. Wenn man die CO_2-Evolutionskurve im Bereich I bei der Zersetzung in CO mit derjenigen bei der Zersetzung in He vergleicht, fin-

det man eine Ähnlichkeit. Daraus schließt man, daß die CO_2-Bildung in diesem Bereich eine Folge der Disproportionierung der CO-Liganden ist. Während die CO_2-Bildung im Bereich II bei der Zersetzung in CO aus der CO-Disproportionierung des gasphasigen CO stammt.

H_2-Angebot nach der TPDE in CO

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die CO_2-Entstehung während der CO-Strömung die Kohlenstoffbildung via CO-Disproportionierung bestätigt. Methan bildet sich durch die Hydrierung des Kohlenstoffes

$$C + H_2 \longrightarrow CH_4 \qquad \text{(Gl. 6)}$$

($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in CO

Das Ausbleiben der Katalysatoraktivität bei Temperaturen <350°C kann man folgendermaßen erklären:
Während des Erhitzens in strömendem CO wird viel CO_2 gebildet und deswegen muß viel C abgelagert werden. Es könnte sein, daß dieser Kohlenstoff inaktiv ist und die ($CO+H_2$)-Reaktion verhindert. Eine hohe Konzentration an adsorbiertem CO während des Erhitzens ist auch zu erwarten. Somit wären alle aktiven Zentren mit CO besetzt.

TPDE in H_2

CO_2, CO, CH_4 und H_2O sind Produkte einer Reaktion von CO-Liganden, die vor dem Erhitzen als $HOs_3(CO)_{10}(O-Al\equiv)$ vorhanden sind. Im Bereich I (Abb. 18) findet man, daß die Disproportionierung von CO-Liganden wie bei der TPDE in He und bei der TPDE in CO erfolgt (Gl. 2).

Wenn man den Bereich II bei der TPDE in He und bei der TPDE in H_2 vergleicht, findet man, daß in beiden Atmosphären die CO-Entwicklung ein Maximum bei gleicher Temperatur erreicht. Ebenfalls beginnt die CH_4-Bildung bei beiden Zersetzungen bei ca. 160°C.

Im Bereich III erreicht die CH_4-Bildung, d.h. die CO-Hydrierung, ein Maximum bei ca. 260°C, einer Temperatur, bei der man auch ein CH_4-Maximum bei der Zersetzung in He erkennen kann. Trotzdem ist die CH_4-Ausbeute bei der TPDE in H_2 20-mal größer als die bei der TPDE in He. Die beginnende Bildung von CH_4 und H_2O bei der gleichen Temperatur stimmt damit überein, daß die CO-Dissoziation der mögliche geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Methanation ist (Schema V). Das Schema V könnte die Ergebnisse bei der Zersetzung in H_2-Atmosphäre und die bei der Zersetzung in CO-Atmosphäre erklären. In H_2-Atmosphäre sollten CH_4 und H_2O die Hauptprodukte sein, während in CO-Atmosphäre CO_2 als Hauptprodukt gebildet werden muß.

(CO+H_2)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2

Dié Ergebnisse lassen erkennen, daß die Menge von CH_4 mit der Temperatur zunimmt, während die Mengen von C_2H_6 und C_2H_4 mit der Temperatur abnehmen.

IR-spektroskopische Untersuchung der TPDE

TPDE in He

Während des Erhitzens in He werden die Banden, die dem Ausgangsprodukt zugeordnet werden, abgebaut und es erscheinen neue Banden. Obwohl eine eindeutige Aussage über die Natur der entstandenen Spezies schwierig ist, weil die Möglichkeit einer Überlagerung von Banden besteht, kann man nicht ausschließen, daß Osmium in einem bestimmten Oxidationszustand vorliegt. CO-Banden bei Wellenzahlen oberhalb 21oo cm^{-1} lassen sich Carbonylkomplexen mit Os in höherem positiven Oxidationszustand zuordnen. CO-Banden, die bei niedrigeren Wellenzahlen erscheinen, werden entsprechend den Carbonylkomplexen mit Os in niedrigeren Oxidationszuständen zugeordnet /31,81/.

TPDE in CO

Die thermische Stabilität von $Os_3(CO)_{12}$ auf γ-Al_2O_3 ist in CO-Atmosphäre größer als z.B. in He- oder H_2-Atmosphäre. Der Cluster bleibt noch nach dem Erhitzen bis 18o°C an der Oberfläche

erhalten (Spektren a, b, c in Abb. 11). Das Erhitzen des Katalysators bis 33o°C führt zu einer Zerstörung der Cluster-Struktur und zur Bildung von mononuklearen Osmiumspezies (Spektrum d). Die Ergebnisse bei der Zersetzung in CO lassen erkennen, daß die Konzentration an $Os(CO)_2$ sehr niedrig ist, während die Spezies $Os(CO)_3$ vorherrschend ist.

TPDE in H_2

Wie die Abb. 23 zeigt, sind die Banden nach der ersten Stufe des Erhitzens sehr breit (Spektrum b,c,d,e). Die TPDE in H_2 bis 5oo°C führt zu einer völligen Decarbonylierung, während bei der TPDE in He bis zu der gleichen Temperatur dies nicht der Fall ist. Der Oxidationszustand von Osmium nach der TPDE in He ist höher als nach der TPDE in H_2. Die so gebildeten Ionen bei der Zersetzung in He werden stärker an der Oberfläche gebunden und sind deshalb stabiler (der ionische Charakter der Bindung wird größer).

Die nach der Zersetzung in H_2 bis 5oo°C und nachfolgendem Aussetzen einer ($CO+H_2$)-Mischung beobachtete Bande war sehr breit. Zecchina /31/ hat für Ru vorgeschlagen, daß Proben, die in H_2 völlig decarbonyliert werden, eine größere Menge an null-wertigem Metall enthalten, und diese Metallzentren bevorzugt als kleine Mikrokristalle vorhanden sind. Die mögliche Anwesenheit von Metallteilchen gründet sich auf die breite IR-Absorptions-Bande bei 2o35 cm^{-1} /24/ und auf die graue Farbe der Probe nach der Behandlung.

Bei der TPDE in He liegen die CO-Banden bei höheren Frequenzen als die CO-Banden bei der TPDE in H_2. Diese Beobachtungen lassen sich folgendermaßen erklären:

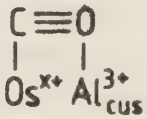
Während der thermischen Zersetzung in He könnten höhere Oxidationszustände von Osmium durch die Wechselwirkung mit den OH-Gruppen auf der Oberfläche entwickelt werden. Durch die OH-Gruppen findet eine oxidative Decarbonylierung am Metallzentrum statt. Bei der thermischen Zersetzung in H_2 ist die Lage von ν_{CO} bei niedrigeren Frequenzen zu erwarten, weil in H_2-Atmosphäre die Bildung von Os^{+n}-Ionen durch die Reaktion mit den OH-Gruppen auf der Oberfläche stark behindert wird. Als Folge wäre der Oxidationszustand des Osmiums niedriger als der Oxidationszustand bei der thermischen Zersetzung in He. Die Untersuchung des Systems $Ru_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 von Zecchina et al bringt ähnliche Ergebnisse /31/.

Eine andere Erklärung wäre, daß die Verschiebung der ν_{CO} zu niedrigeren Frequenzen in Verbindung mit einer Vergrößerung der Teilchen steht, die eine allmähliche Erhöhung der Ladungsdichte am Metallatom verursacht /82/.

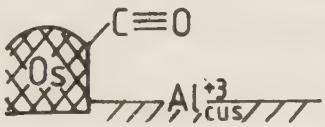
Die Produkte, die beim Erhitzen beobachtet werden, sind eine Folge verschiedener Reaktionen der CO-Liganden des Clusters. Diese Reaktionen bringen einen CO-Verlust und möglicherweise die gleichzeitige Entwicklung freier Koordinationsplätze mit sich /83/. Der Abbau der am Anfang vorliegenden Struktur I findet während der thermischen Behandlung statt. Bei der TPDE in He, in H_2 und in CO wird die Bildung von mononuklearen Osmiumcarbonylspezies beobachtet, die in H_2-Atmosphäre ziemlich stabil sind.

Dies bedeutet, daß die divalenten molekularen Osmiumspezies auf der Oberfläche die katalytisch aktiven Spezies für die CO-Hydrierung sind.

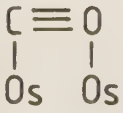
Zusammengefaßt zeigen die Ergebnisse, daß der $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3-Katalysator aktiv für die ($CO+H_2$)-Reaktion ist.
Wenn die katalytisch aktiven Spezies tatsächlich ein mononuklearer Komplex sind, kann die CO-Aktivierung mit Hilfe eines sauren Lewis-Zentrums, Al^{+3}, erfolgen, wie früher vorgeschlagen wurde /76, 84-86/:



Die CO-Aktivierung kann auch auf Osmium-Aggregaten erfolgen: Koordiniertes CO an den Kanten der Metallpartikel kann mit Lewis Zentren, Al^{+3}, wechselwirken /85,87/:



Als andere Möglichkeit kann CO auf benachbarten Os-Metallatomen der Aggregate dissoziieren:



4.5 Elektronenmikroskopische Untersuchung

Die TEM-Untersuchungen zeigen, daß nach der Versuchsreihe TPDE in He und nach der Versuchsreihe TPDE in CO keine Teilchen oder Aggregate mit einem Durchmesser größer als 1 nm (o.5 - o.7 nm) gebildet wurden. Daraus schließt man, daß die möglichen Osmium-Spezies als mononukleare Komplexe und dreiatomige Ensemble vorliegen, wie sie schon von verschiedenen Autoren beschrieben wurden /25, 29, 74/.

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß in He- oder CO-Atmosphäre eine sehr starke Wechselwirkung zwischen Osmium und Träger stattfindet. Außerdem ist die Os- CO-Bindung stark, weil eine völlige Decarbonylierung bei der TPDE in He bis 5oo°C und bei der TPDE in CO bis 46o°C (Abb. 21, Spektrum d; Abb.22, Spektrum f) nicht möglich ist. Ebenfalls wurde eine völlige Decarbonylierung im Vakuum nur nach Ausheizen bei 4oo°C erreicht.

Dagegen zeigen die TEM-Untersuchungen nach der Versuchsreihe TPDE in H_2 folgende Ergebnisse:

Wenn man die Probe bis 5oo°C mit H_2 behandelt, wird das Osmium reduziert und kleine Aggregate mit einem erkennbaren Durchmesser von 1 nm bis 1.2 nm gebildet. Die TPDE in H_2 bis 5oo°C führt zur völligen Decarbonylierung (Abb. 23, Spektrum h).

Die Aktivität des Katalysators nach der TPDE in H_2 (Os-Aggregate) war bedeutend kleiner im Vergleich mit derjenigen nach der TPDE in He (mononukleare Osmium-Komplexe).

5. Untersuchung an $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$

5.1 Einführung

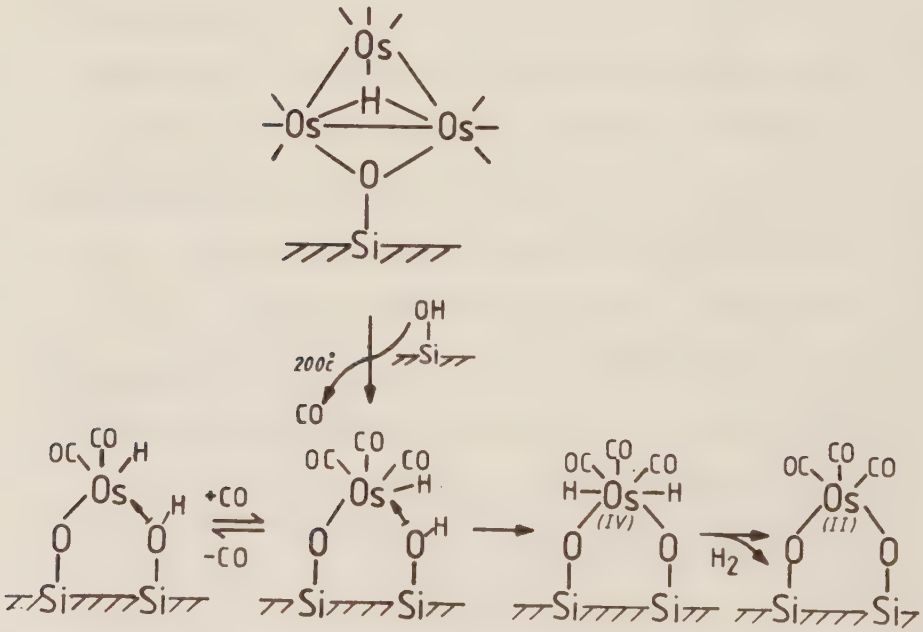
Basset, Ugo, et.al. /2o, 71/ haben den SiO_2-getragenen $Os_3(CO)_{12}$-Katalysator durch IR und EXAFS charakterisiert. Die Autoren haben festgestellt, daß der Abstand Os-Os 2.68 Å beträgt und somit kleiner als der Abstand Os-Os im $Os_3(CO)_{12}$ Cluster (2.88Å) ist. Als die Autoren auf SiO_2(25°C) physisorbiertes $Os_3(CO)_{12}$ bei 15o°C 4 Stunden lang in Ar-Atmosphäre erhitzt haben, wurden ca. 2 mol CO pro mol getragenem Cluster entwickelt, ohne erkennbare Menge an H_2 und CO_2. Daraus und aus gleichzeitigen IR-Untersuchungen haben die Autoren geschlossen, daß bei 15o°C eine oxidative Addition der Silanol-Gruppe, Si-OH, an der Os-Os-Bindung des $Os_3(CO)_{12}$ mit Bildung der Oberflächen-Spezies $HOs_3(CO)_{10}$ (O-Si≲) stattfindet.
Durch Erhitzen des Katalysators zwischen 2oo-25o°C im Vakuum werden mononukleare Osmiumcarbonylkomplexe auf der Oberfläche gebildet, die folgende Struktur haben: $[Os(CO)_2(O\text{-}Si\lesssim)_2]_n$ /2o, 71/. Dieser Komplex kann mit CO reagieren, wodurch sich das Dimere $[Os(CO)_3(O\text{-}Si\lesssim)_2]_2$ bildet.

$$[Os(CO)_2(O\text{-}Si\lesssim)_2]_n + CO \longrightarrow [Os(CO)_3(OSi\lesssim)_2]_2 \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Das IR-Spektrum der neuen Spezies zeigt drei Banden bei 2135(s), 2o52 (vs) und 196o (m) cm^{-1}.
Die Os(II)Carbonylspezies waren stabil bis 3oo°C. Osmiummetall-

teilchen wurden nach einer längeren Behandlung (mehr als 24 Stunden) in H_2 bei 200°C oder höher beobachtet.

Die thermische Zersetzung von $HOs_3(CO)_{10}OSi\equiv$ ist komplizierter als die von $HOs_3(CO)_{10}OAl\equiv$. Ein mögliches Schema, das von Basset und Choplin /88/ vorgeschlagen wird, wäre:



Schema VI

Das unterschiedliche Verhalten des SiO_2 im Vergleich mit dem von Al_2O_3 hat wahrscheinlich mit der schwachen Brönsted-Acidität der OH-Gruppen zu tun, und hängt mit der Schwierigkeit einer völligen Oxidation des null-wertigen Osmium zu $(CO)_nOs(II)OSi)_2$ zusammen.

5.2 Experimentelle Ergebnisse - TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2, CO. Aktivität und Selektivität der CO-Hydrierung

5.2.1 TPDE in He

Die Abb. 24 zeigt die Gasentwicklung während der thermischen Zersetzung in He. Bei qualitativer Analyse der TPDE-Profile sind die folgenden Bereiche zu erkennen:

Bereich I: RT - 12o°C.
Bereich, in welchem keine Gas-Entwicklung zu beobachten ist.

Bereich II: 12o - 35o°C
In diesem Bereich sind die CO- und H_2-Maxima bei derselben Temperatur, ca. 28o°C zu erkennen. Ebenfalls ist in diesem Bereich der Beginn der CO_2- und CH_4-Bildung zu sehen.

Bereich III: 35o - 52o°C
In diesem Bereich sind ein CO_2-, H_2 und CH_4-Maximum zu erkennen. Während der Zersetzung wurde kein Wasser beobachtet.

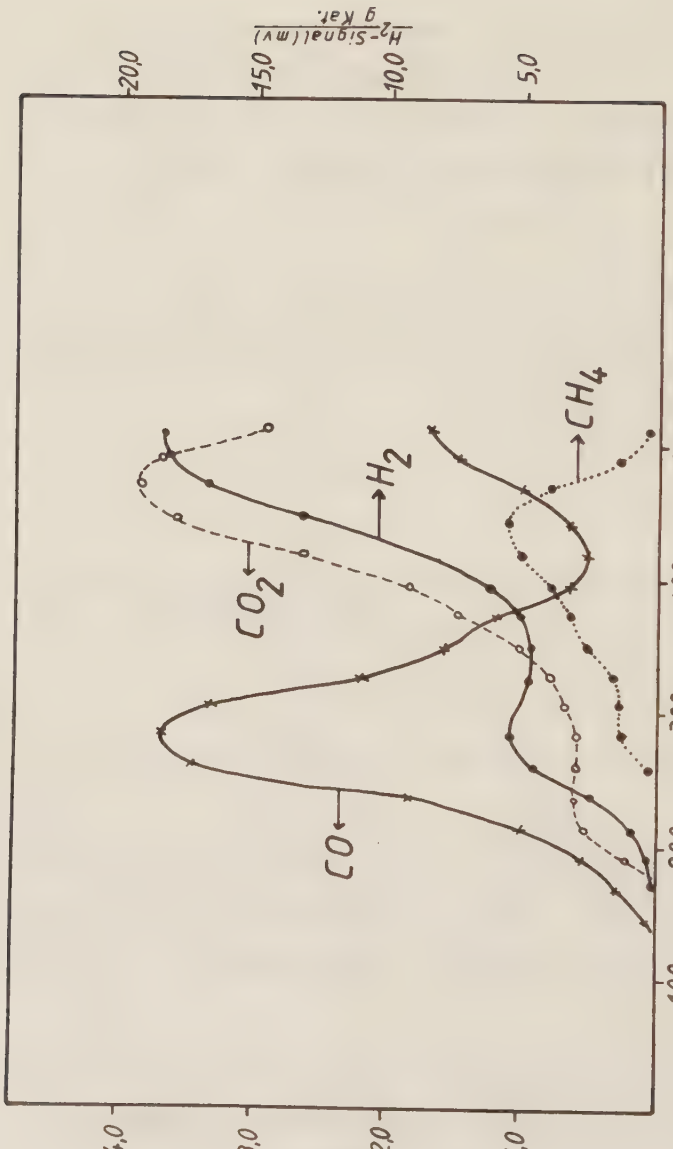


Abb. 24: TPDE in He von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$

5.2.2 Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur TPR

Nach der TPDE in He wurde die ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur untersucht, indem man ein ($CO+H_2$)-Gemisch in He über den Katalysator während des Erhitzens strömen ließ.
Abb. 25 zeigt die Produktentwicklung. CH_4, CO_2 und H_2O wurden als Reaktionsprodukte beobachtet.
Im Bereich zwischen RT und 3oo°C ist nur CO_2-Bildung zu erkennen. Ab 3oo°C beginnt die CH_4-, CO_2- und H_2O-Bildung. Die CH_4- und CO_2-Bildung steigen rasch an. Bei ca. 48o°C erreicht die gebildete CO_2- und CH_4-Menge ein Maximum. H_2O beginnt sich bei der gleichen Temperatur zu bilden wie CH_4.

Bei 28o°C wurde das Sublimieren einer gelben Substanz an den Reaktionswänden beobachtet. Das IR-Spektrum der sublimierten Substanz ist in Abb. 28 dargestellt.

5.2.3 CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 3o1°C

Nach der TPR läßt man auf derselben Probe CO (1o ml/min, 5o Min. lang) über den Katalysator strömen, dann nur He 6o Min. lang (bis kein CO-Signal im Gaschromatogramm erscheint), danach wurde eine H_2-Strömung (2o ml/min, 3o Min. lang) eingestellt. CO_2 entsteht während der CO-Strömung. Aber es wurde kein CH_4-Peak während der H_2-Strömung beobachtet.

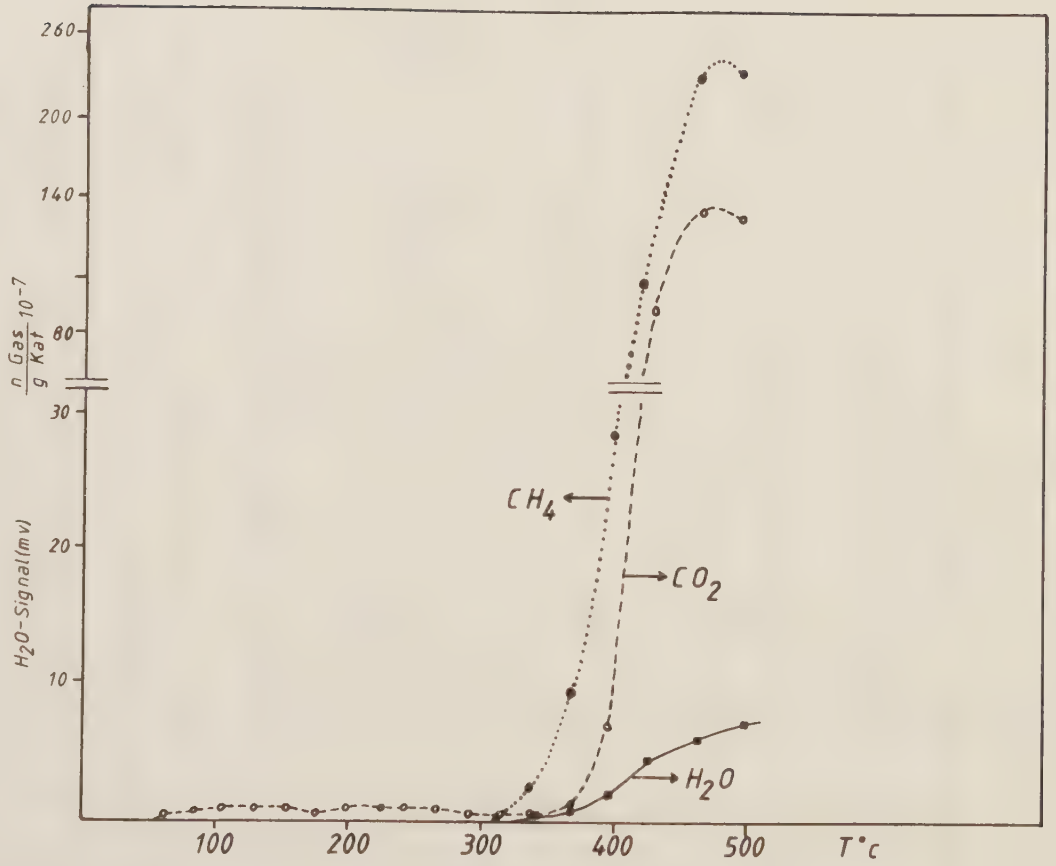


Abb. 25: TPR von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$

5.2.4 Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Die Aktivität des $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$-Katalysators bezüglich der CO-Hydrierung wurde unter isothermen Bedingungen, bei 303°, 332° und 376°C untersucht.

Bei den drei verschiedenen Temperaturen wurden CH_4, CO_2 und H_2O als Reaktionsprodukte beobachtet. Nur CH_4 wurde als Kohlenwasserstoff gebildet. Die gebildete CH_4-Menge nimmt mit der Temperatur zu. Sie nimmt mit der Kontaktzeit bei den drei verschiedenen Temperaturen ab. Die Tabelle 8 zeigt den Temperatureffekt auf die Produktverteilung.

Tabelle 8: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ für die ($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in He*

				Produkt-Verteilung(%)		
T(°C)	%CO konv.	S_{KW}(%)	$F_{olef.}$(%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
303	0.6	82.1	-	82.1	-	-
332	1.9	94.7	-	94.7	-	-
376	8.5	93.1	-	93.1	-	-

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Konversionsdaten wurden bei 303°C nach 25-minütiger-, bei 332 und 376°C nach 40-minütiger Reaktionszeit berechnet.

5.2.4 Blindversuch auf reinem Siliziumoxid

Ein Blindversuch wurde auf reinem Siliziumoxid für die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen, bei 3o5, 33o und 35o°C durchgeführt. Das verwendete Oxid wurde vor dem Versuch bei 35o°C 1 Stunde lang in strömendem Sauerstoff vorbehandelt. CH_4-, C_2H_6-, C_2H_4-Signale können nicht nachgewiesen werden. Nur ein kleiner CO_2-Peak wurde während des Versuchs beobachtet. Die Farbe der Probe war nach dem Versuch hellbraun.

5.2.5 TPDE in H_2

Die temperaturprogrammierte Zersetzung wurde in H_2 durchgeführt. In Abb. 26 ist der Verlauf der Gas-Entwicklung während der thermischen Zersetzung dargestellt.
Ab ca. 11o°C beginnt die CO-Entwicklung, die bei ca. 28o°C ein Maximum erreicht. Ebenfalls beginnt bei ca. 11o°C die CH_4-Bildung, die ab ca. 24o°C steil ansteigt und bei ca. 3o5°C ein Maximum erreicht. CO_2 bildet sich in einem Temperaturbereich von 21o bis 275°C. Die gebildete CO_2-Menge ist sehr klein im Vergleich mit der gebildeten CO- und CH_4-Menge. H_2O-Entwicklung wurde ab 21o bis 5oo°C beobachtet. Bei ca. 3o8°C wurde die Sublimation einer gelben Substanz beobachtet, deren IR-Spektrum in Abb. 28 dargestellt ist.

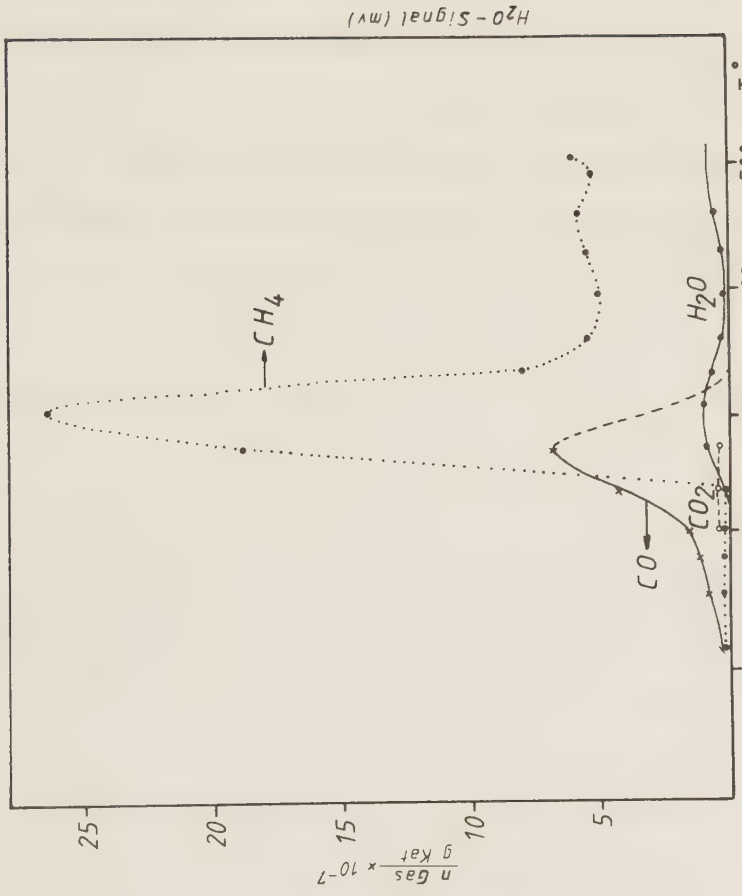


Abb. 26: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ in H_2

5.2.6 Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2

Drei verschiedene Temperaturen, 31o, 334 und 365°C wurden gewählt, um die Aktivität des Katalysators unter isothermen Bedingungen zu untersuchen.
Als Kohlenwasserstoff wurde nur CH_4 bei den drei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Außer CH_4 wurden CO_2 und H_2O als Reaktionsprodukte bei den drei Temperaturen gebildet. Die gebildete CH_4-Menge nimmt mit der Temperatur zu. Jedoch ändert sich die CO_2-Menge mit der Temperatur nicht viel.

Tabelle 9: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ für die ($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in H_2 *

				Produkt-Verteilung (%)		
T (°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
31o	1.7	89.9	-	89.9	-	-
339	4.4	96.1	-	96.1	-	-
365	9.6	95.7	-	95.7	-	-

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Konversionsdaten wurden nach 4o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

5.2.7 TPDE in CO

Die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Zersetzung in strömendem CO sind in Abb. 27 dargestellt.
Im Bereich von RT bis 24o°C wurde kein Produkt gebildet. Eine CO_2-Entwicklung beginnt ab ca. 24o°C, dann steigt sie allmählich mit der Temperatur an. Ab ca. 44o°C kann man eine rasche Erhöhung der gebildeten CO_2-Menge bemerken. H_2O wurde in dem gesamten Temperaturbereich nicht beobachtet. Bei 49o°C beginnt sich CH_4 zu bilden. Bei ca. 29o°C wurde die Sublimation einer gelb-orange-farbenen Substanz beobachtet, die auch bei der TPR und bei der Zersetzung in H_2 beobachtet wurde. Das IR-Spektrum ist in Abb. 28 dargestellt.

5.2.8 H_2-Angebot nach der TPDE in CO bei 313°C

Gleich nach der TPDE in CO ließ man H_2 bei 313°C strömen. Als Ergebnis wurde ein CH_4-Peak im Chromatogramm beobachtet, jedoch fällt die Höhe des Peaks sehr schnell mit der Zeit. Nach 1o Min. H_2-Strömung war der CH_4-Peak nicht mehr meßbar.

5.2.9 Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Bei drei verschiedenen Temperaturen, 316, 349 und 381°C wurde die Aktivität des Katalysators untersucht.
Die gewählten Temperaturen waren höher als die für $Os_3(CO)_{12}/\gamma$-Al_2O_3. Der Grund dafür war, daß bei der niedrigsten Temperatur

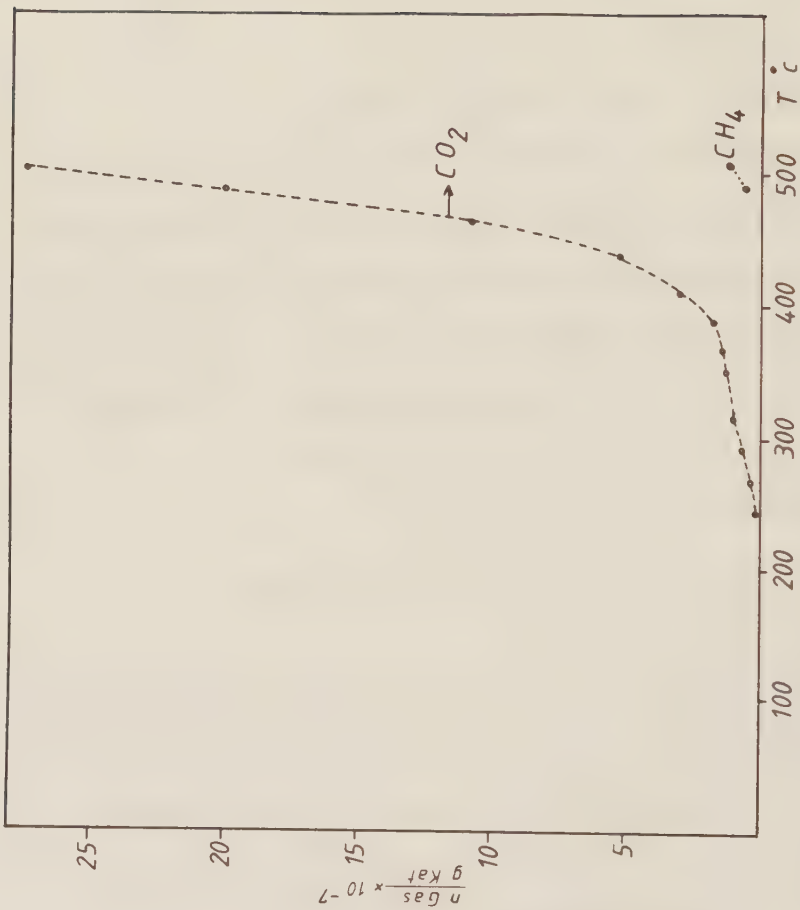


Abb. 27: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ in CO

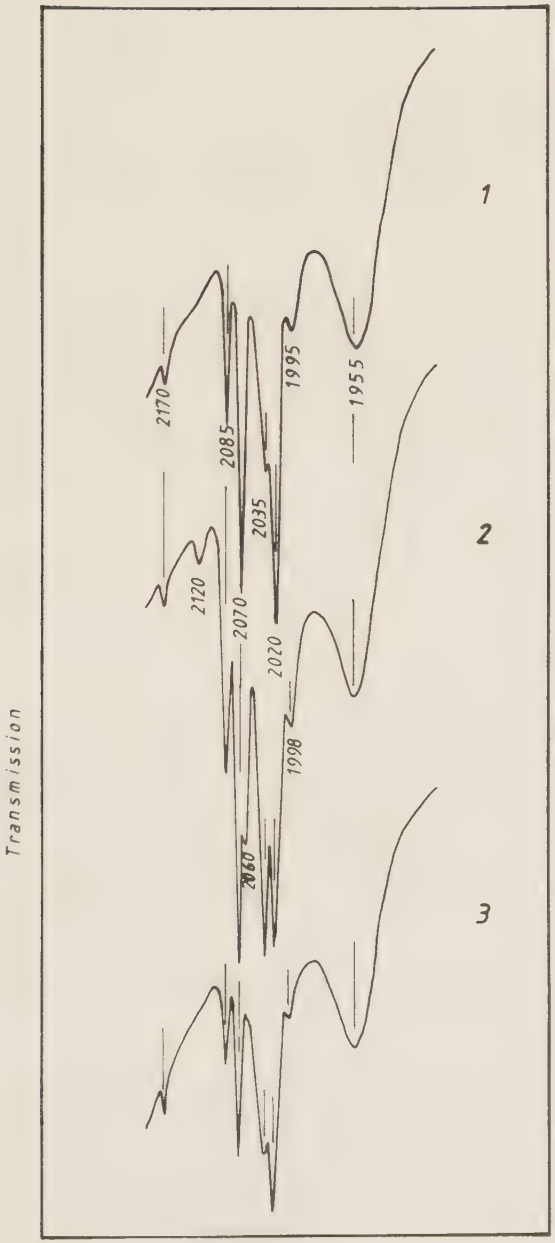


Abb. 28: IR-Spektren der sublimierenden Substanz in CCl_4. 1. Bei der TPR; 2. bei der TPDE in CO; 3. bei der TPDE in H_2 von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$

der CH_4- und CO_2-Peak kaum meßbar waren. Nur CH_4, CO_2 und H_2O wurden als Reaktionsprodukte beobachtet. Die Aktivität für die CH_4-Bildung nimmt mit der Temperatur zu, gleichfalls ändert sich die gebildete CO_2-Menge nicht sehr mit der Temperatur.

Tabelle 1o: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in CO*

				Produkt-Verteilung (%)		
T (°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
316	o.3	66.7	-	66.7	-	-
349	1.1	83.3	-	83.3	-	-
381	4.4	91.5	-	91.5	-	-

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Konversionsdaten wurden bei den drei Temperaturen nach 4o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

Nach jeder Versuchsreihe wurde der Os-Gehalt jeder Probe bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Os-Analyse der verwendeten $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$-Proben

frische Probe	1.o1±o.o3 %
TPDE in He	o.66±o.o2
TPDE in H_2	o.69±o.o13
TPDE in CO	o.64±o.o13

Es ergab sich ein größerer Os-Verlust (3o-4o%), wie die Ergebnisse zeigen, während der verschiedenen Behandlungen.

Nach jeder Versuchsreihe wurde ebenfalls das IR-Spektrum der verwendeten Probe aufgenommen. Die Spektren sind in Abb. 29 wiedergegeben.
Das IR-Spektrum des Os-Katalysators vor den Experimenten (frische Probe) ist ebenfalls in Abb. 29 dargestellt. Dieses Spektrum stimmt mit dem von verschiedenen Autoren veröffentlichten überein /2o, 22, 25, 7o/, [2115 w, 2o8o vs, 2o7o s, 2o3o vs (br.), 1995 w (sh)].

5.3 Diskussion

TPDE in He

Die Entwicklungskurven der verschiedenen Gase während der thermischen Zersetzung von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ in strömendem He erlauben die folgenden qualitativen Aussagen:
Aus Bereich II, in welchem ein CO- und H_2-Maximum bei der gleichen Temperatur erscheinen, kann man schließen, daß die beiden Produkte, CO und H_2, eine Folge der Wechselwirkung zwischen dem fixierten Cluster und den Silanol-Gruppen ist (Gl. 3), wodurch der Katalysator aufgrund einer Redox-Reaktion zwischen den OH-Gruppen auf der Oberfläche und dem nullwertigen Metall oxidiert wird, H_2 wird entwickelt und ein Abbau der Struktur II, die von verschiedenen Autoren festgestellt wurde /24,25/ findet statt.

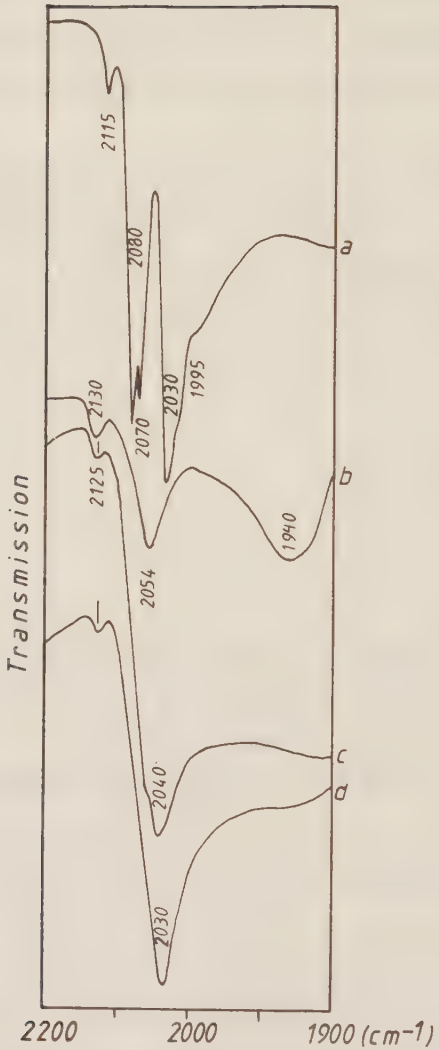
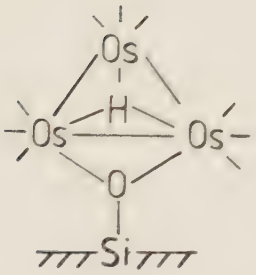


Abb. 29: IR-Spektrum von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ vor und nach der Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion.
a. Frische Probe; b. nach TPDE in He; c. nach TPDE in H_2; d. nach TPDE in CO.



Struktur II

Das kleine CO_2-Maximum in diesem Bereich kann aus der CO-Disproportionierung stammen (Gl. 2).

Im Bereich III ist deutlich zu bemerken, daß während der Abnahme der CO-Entwicklung gleichzeitig die CO_2- und CH_4-Bildung zunimmt. Die Lage der CO_2- und H_2-Maxima stimmen nicht überein. Unter der Annahme, daß CO_2 und H_2 über die WGS-Reaktion gebildet werden, muß man schließen, daß die beiden Produkte über zwei verschiedene Elementarschritte gebildet werden.

Das Wasser, das mit CO zu CO_2 und H_2 reagiert, resultiert aus der Kondensation von Silanolgruppen oberhalb 350°C.

In diesem Bereich treten zwei Prozesse in Konkurrenz: Die WGS Reaktion (Gl. 5) und die CO-Hydrierung zur Methan-Bildung (Gl. 4), wobei die WGS-Reaktion vorherrscht.

Aus der Entwicklungskurve ist zu entnehmen: Bei Abnahme der CO_2- und CH_4-Bildung nimmt gleichzeitig die CO-Entwicklung zu, was bedeutet, daß die Aktivität des Katalysators für die zwei oben genannten Reaktionen abnimmt.

TPR

Die CO_2-Entwicklung im Bereich von ca. 6o°C bis 3oo°C stammt aus der CO-Disproportionierung. Die CH_4-, CO_2- und H_2O-Bildung ab ca. 32o°C bedeutet, daß die CO-Hydrierung erfolgt (Schema V). Ebenfalls wie bei $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 würde die CO-Hydrierung durch eine CO-Dissoziation erfolgen, wodurch sich C und O bilden. Das gebildete C wird zu CH_4 hydriert und das O kann entweder mit Wasserstoff oder mit CO reagieren, um H_2O oder CO_2 zu produzieren.

CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 3o1°C

Die CO_2-Entwicklung während der CO-Strömung bestätigt die C-Bildung via CO-Disproportionierung (Gl. 2). Obwohl Kohlenstoff C durch die CO-Disproportionierung gebildet wird, war dieser Kohlenstoff nicht für die Hydrierung aktiv.

($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Es wurde kein C_2H_6 und C_2H_4 beobachtet, nur CH_4 als Kohlenwasserstoff wurde gebildet.

TPDE in H_2

Die CO-Entwicklung ab ca. 11o°C stammt aus dem Abbau der am Anfang vorliegenden Struktur II. Der CO-Verlust bringt die Entwicklung freier Koordinationsplätze mit sich /83/. So bilden sich die Spezies, die für die CO-Hydrierung (in diesem Fall

Methan-Bildung) katalytisch aktiv sind. Die CH_4-Bildung bedeutet nur, daß die Hydrierung der CO-Liganden stattfindet (Schema V). In Anwesenheit von H_2-Atmosphäre reagiert der Sauerstoff O, der von der CO-Dissoziation herrührt bevorzugt mit Wasserstoff zu H_2O, weil H_2 in größerer Konzentration als CO vorhanden ist. Das erklärt, warum so wenig CO_2 gebildet wurde. Die CH_4-Bildung bei der Zersetzung in H_2 beginnt in dem gleichen Temperaturbereich wie die bei der Zersetzung in He.

Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Ebenfalls wie bei der Reaktion nach der Zersetzung in He bildet sich nur CH_4 als Kohlenwasserstoff. Außerdem bilden sich CO_2 und H_2O. Die Aktivität zu Methan nimmt mit der Temperatur zu. Die nach der Zersetzung in H_2 gebildete CH_4-Menge ist größer als die nach der Zersetzung in He bei den drei verschiedenen Temperaturen.

TPDE in CO

Die während der TPDE in CO beobachtete CO_2-Entwicklung stammt aus der CO-Disproportionierung (Gl. 2).
Die im Temperaturbereich von 490 bis 570°C beobachtete CH_4-Bildung stammt wahrscheinlich aus der Reaktion zwischen C und H_2O /89/.

$$C + H_2O \longrightarrow CH_4 + CO_2 \qquad \text{(Gl. 7)}$$

Das dabei benötigte Wasser wird vermutlich durch Kondensation von Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche gebildet.

H_2-Angebot nach der TPDE in CO bei 313°C

Die CH_4-Bildung nach der TPDE in CO bestätigt, daß die C-Bildung durch die CO-Disproportionierung erfolgt. Methan bildet sich durch die Hydrierung des Kohlenstoffes (Gl. 6).

Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Die nach der Zersetzung in CO gebildete CH_4-Menge unter isothermen Bedingungen war kleiner als die nach der Zersetzung in He und in H_2 unter isothermen Bedingungen. Dies bedeutet, daß die Aktivität des Katalysators zur CH_4-Bildung nach der Zersetzung in CO kleiner ist als nach der Zersetzung in He oder H_2.
Während der TPDE in CO findet die CO-Disproportionierung mit Kohlenstoff-Bildung statt. Der verbleibende Kohlenstoff kann sowohl als aktiver C als auch als graphitischer C vorliegen. Der graphitische C blockiert Koordinationsplätze. Das Erscheinen der sublimierten Substanz bei der TPR, bei der Zersetzung in H_2 und bei der Zersetzung in CO wird im folgenden diskutiert. Die IR-Spektren sind in Abb. 28 dargestellt. Die drei Spektren sind ähnlich aber nicht identisch. Ebenfalls war die Farbe der sublimierten Substanz etwas verschieden. Z.B. bei der TPR war die Farbe gelb, bei der TPDE in H_2 dunkelgelb und bei der TPDE in CO orange-gelb. In allen Fällen deuten die Spektren

auf ein Gemisch verschiedener Os-Verbindungen hin. Jedoch deutet die Zusammensetzung der sublimierten Substanzen auf eine höhere Konzentration von $Os_3(CO)_{12}$ hin. Außerdem sind möglicherweise $Os_2(CO)_9$, $Os_6(CO)_{18}$ und $Os_5(CO)_{15}C$ in den sublimierten Substanzen zu finden. Bei der Pyrolyse des $Os_3(CO)_{12}$ im Temperaturbereich von 210-260°C können verschiedene Os-Cluster wie $Os_5(CO)_6$, $Os_6(CO)_{18}$, $Os_7(CO)_{21}$ und $Os_8(CO)_{23}$ entstehen /90/. Diese Cluster können in H_2-Atmosphäre Hydrid-Cluster bilden /91/, z.B.

$$Os_6(CO)_{18} \xrightarrow{H_2} Os_4H_4(CO)_{12} \qquad \text{(Gl. 8)}$$

Die Tabelle 12 zeigt Farbe und ν_{CO} verschiedener Osmium-Verbindungen.

Die Ablösung und die teilweise Umwandlung des getragenen $Os_3(CO)_{12}$ in möglicherweise andere Verbindungen höherer Nuklearität verlangt, daß die Osmiumcarbonylbruchstücke eine gewisse Beweglichkeit auf der Oberfläche besitzen /18/. Daraus kann man schließen, daß die Metall-Sauerstoff-Bindung in getragenem $Os_3(CO)_{12}$ auf SiO_2 nicht so stark ist wie z.B. in Al_2O_3 getragenem $Os_3(CO)_{12}$. Die Nachweise für die Entstehung verschiedener Verbindungen während des Erhitzens in Anwesenheit einer $(CO+H_2)$-, CO- oder H_2-Strömung zeigen die Abwesenheit einer starken Wechselwirkung zwischen $Os_3(CO)_{12}$-Cluster und Siliziumoxidoberfläche.

Tabelle 12: Farbe, IR-Spektren (1600-2200 cm^{-1}) von verschiedenen Os-Verbindungen

Verbindung	Farbe	ν(CO)* (cm^{-1})
$Os_3(CO)_{12}$ a)	gelb	2067 s, 2033 s, 2011 m, 1999 m
$Os_6(CO)_{18}$	dunkelbraun	2109 vw, 2082 s, 2068 s, 2043 s, 2035 m, 2031 m(sh), 2007 w, 1959 w
$Os_7(CO)_{21}$	orange	2079 s, 2062 s,br, 2040 w, 2003 w, 1991 w
$Os_8(CO)_{23}$	orange-gelb	2093 w, 2086 s, 2074 s, 2063 s, 2040 m, 2030 w
$Os_5(CO)_{15}C$	gelb	2078 vs, 2038 s, 2019 w
$Os(CO)_5$ a)	farblos	2041 w, 2034 s, 1991 vs
$Os_2(CO)_9$ a)	orange-gelb	2080 s, 2038 vs, 2024 m, 2013 s, 2000 w, 1778 m.
$H_2Os_3(CO)_{10}$	weiß	2111 vw, 2076 s, 2062 s, 2025 vs, 2010 s, 1988 m, 1973 vw, 1975 vw

*in Cyclohexan a) in Hexan

Die Stärke der Adsorption eines Metallcarbonylkomplexes auf einem Oxid als Träger ist abhängig von der Natur der physikalischen und chemischen Wechselwirkung zwischen Komplex und Trägeroberfläche /60, 92-94/.

Anderson /93/ hat vorgeschlagen, daß die beobachtete starke Adsorption von Co-, Rh- und Ir-Carbonylclustern auf γ-Al_2O_3 und die schwächere Adsorption dieser Komplexe auf SiO_2 eine

Folge des stärkeren nukleophilen Charakters der OH-Gruppen auf γ-Al_2O_3 ist. Die Beobachtung der sublimierten Substanz in Anwesenheit von CO oder H_2 und die Ergebnisse der Os-Bestimmung zeigen einen Osmium-Verlust, was bedeutet, daß $Os_3(CO)_{12}$ auf SiO_2 in H_2- oder CO-Atmosphäre nicht stabil ist.

Die IR-Spektren der verwendeten Proben zeigen eine starke Änderung im Vergleich mit dem Grundspektrum. Der Abbau der Ausgangsstruktur erfolgt nach der Zersetzung in den verschiedenen Atmosphären. Aber eine völlige Decarbonylierung findet in keinem Fall statt. Die IR-Spektren zeigen auch die Anwesenheit von Osmiumcarbonylkomplexen, wobei Osmium vermutlich in verschiedenen Oxidationszuständen vorhanden ist $[Os^{2+}(CO)_3]$, $[Os^{+2}(CO)_2]$ und $[Os^{(2-x)+}(CO)_2]$. Das Bestehen von Os^+ in reduzierten Proben von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 wurde kürzlich mit Hilfe der ESR festgestellt /95/.

Die drei verwendeten Proben wurden nach ihrer Verwendung als Katalysatoren für die $(CO+H_2)$-Reaktion mit Hilfe der TEM untersucht. Die TEM-Aufnahmen sind in Abb. 3o, 31 und 32 wiedergegeben (Vergrößerung 84oooox). Die TEM-Aufnahmen nach der Verwendung des Katalysators für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach TPDE in He und CO zeigen vereinzelte Teilchen mit einem Durchmesser $\leq$ 1oÅ. Die TEM-Aufname nach der Verwendung des Katalysators für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach TPDE in H_2 zeigt die Anwesenheit von Teilchen mit einem Durchmesser $1o \leq d \leq 2oÅ$ und vereinzelte Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 25 und 3oÅ. Die TEM-Untersuchung zeigt bei der Probe, die mit H_2 bis 5oo°C behandelt wurde, die Anwesenheit von Metallaggregaten. Trotz des

großen Unterschieds zwischen den TEM-Ergebnissen nach der TPDE in He und H_2 gibt es keinen großen Unterschied bezüglich der Aktivität des Katalysators für die ($CO+H_2$)-Reaktion. Die Aktivität des Katalysators für die ($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in H_2 ist größer als diejenige nach der TPDE in He.

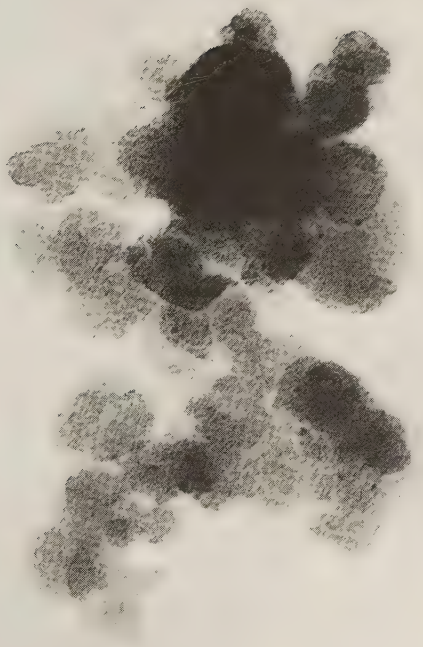


Abb. 3o: TEM-Aufnahme von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ nach ihrer Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in He

Abb. 31: TEM-Aufnahme von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ nach ihrer Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in CO

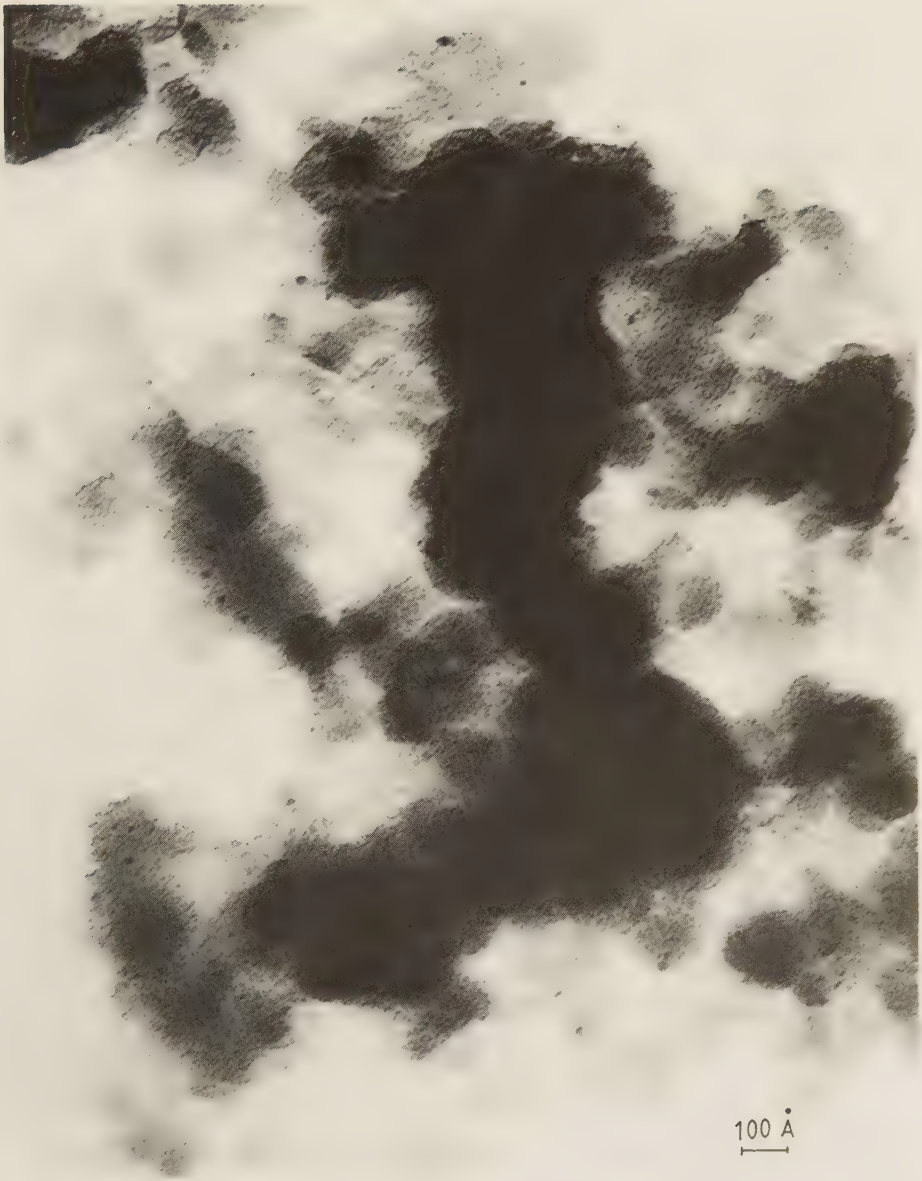
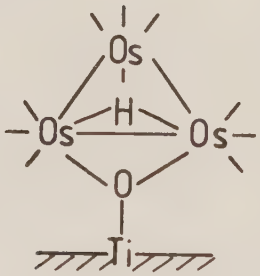


Abb. 32: TEM-Aufnahme von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ nach ihrer Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in H_2.

6. Untersuchungen an $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$

6.1 Einführung

Deeba und Gates /22/ haben den Cluster $Os_3(CO)_{12}$ auf TiO_2 (Anatas) fixiert. Die Autoren haben vorgeschlagen, daß die Os-Spezies auf der Oberfläche durch die Reaktion von $Os_3(CO)_{12}$ mit OH-Gruppen des TiO_2 gebildet werden, und diese Reaktion zur CO-Entwicklung und zur Bildung des Hydridtriosmiumclusters führt, dessen Struktur analog der für den γ-Al_2O_3- und SiO_2-getragenen Cluster ist.



Struktur III

Die Autoren haben festgestellt, daß die Struktur III luftempfindlich ist, und ihr Abbau zu mononuklearen Spezies führt. Die thermische Stabilität der Struktur III in He-, H_2- und CO-Atmosphäre zwischen 1oo und 4oo°C wurde von den Autoren untersucht. Die IR-Banden der neuen Osmiumcarbonylspezies lagen bei 212o, 2o45 und 196o cm^{-1}, ähnlich wie bei dem $[Os(CO)_2I_2]$-Komplex.

6.2 Experimentelle Ergebnisse. TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2, CO. Aktivität und Selektivität der CO-Hydrierung

6.2.1 TPDE in He

Die Abb. 33 zeigt den Verlauf der thermischen Zersetzung von $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ in He. Als Zersetzungsprodukte wurden CO, CO_2, H_2, CH_4 und H_2O beobachtet.

Im Bereich I: RT bis 1oo°C ist ein CO_2-Maximum bei ca. 8o°C zu erkennen.

Im Bereich II: 1oo bis 18o°C sind ein CO-Maximum bei ca. 15o°C und H_2-Entwicklung zu beobachten.

Im Bereich III: 18o bis 3oo°C sind CH_4- und H_2O-Maxima bei ca. 21o°C zu erkennen. In diesem Bereich sind deutlich eine gleichzeitige Zunahme der CH_4-Bildung und Abnahme der CO-, H_2-Entwicklung zu beobachten.

Im Bereich IV: 3oo bis 5oo°C sind CO_2-, H_2- und CO-Maxima bei der gleichen Temperatur, ca. 37o°C, zu erkennen. Jedoch ist auch ein kleines CH_4-Maximum zu beobachten. In diesem Bereich wird deutlich, daß die CH_4-Bildung abnimmt, während die CO_2- und H_2-Entwicklung zunehmen.

Wie die Abb. 33 zeigt, findet eine starke H_2-Entwicklung in einem breiten Temperaturbereich, ab ca. 125 bis 5oo°C, statt. Die H_2O-Bildung beginnt bei ca. 128°C und erreicht ein Maximum bei ca. 21o°C, einer Temperatur, bei der das erste CH_4-Maximum auftritt.

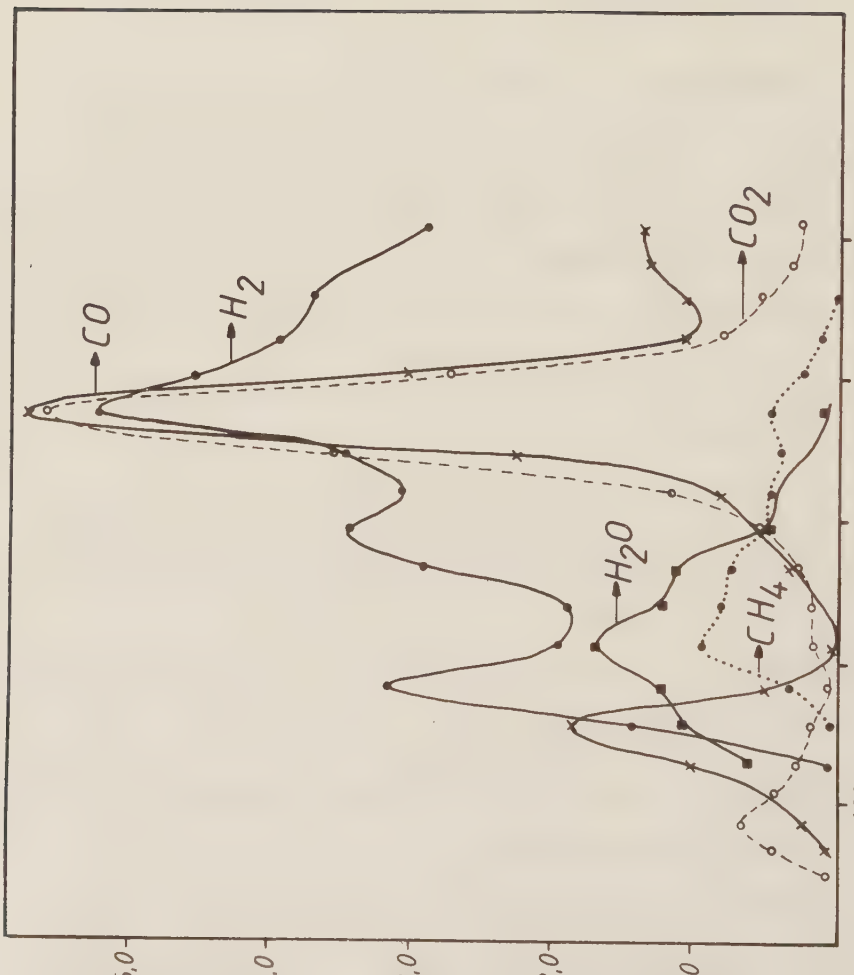


Abb. 33: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ in He

6.2.2 Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur, TPR

Die Ergebnisse sind in Abb. 34 dargestellt. Eine geringe CO_2-Bildung, die ab ca. 35°C beginnt und bis ca. 15o°C bleibt, ist ebenfalls in dieser Abbildung zu beobachten.
Ab ca. 25o°C beginnt die CH_4-Bildung, später bei ca. 27o°C beginnt eine neue CO_2-Entwicklung. Die CH_4- und CO_2-Bildung erreichen bei ca. 44o°C ein Maximum. Die H_2O-Bildung wurde ab ca. 31o bis 5o5°C beobachtet.

6.2.3 CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 3oo°C

Bei der CO-Strömung bei 3oo°C, während 6o Min., wurde CO_2 als Produkt beobachtet, dessen Menge anfangs mit der Zeit abnimmt. 3o Min. wurde der Katalysator mit einer He-Strömung gespült, dann wurde eine H_2-Strömung über den Katalysator geleitet. Ein CH_4-Signal wurde während der H_2-Strömung nicht beobachtet.

6.2.4 Blindversuch auf reinem Titandioxid

Ein Blindversuch wurde auf Titandioxid in Abwesenheit vom Cluster-Komplex für die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen bei 312, 335 und 375°C durchgeführt.
Das verwendete Titandioxid wurde vor dem Versuch bei 35o°C 1 Stunde lang in strömendem Sauerstoff vorbehandelt.

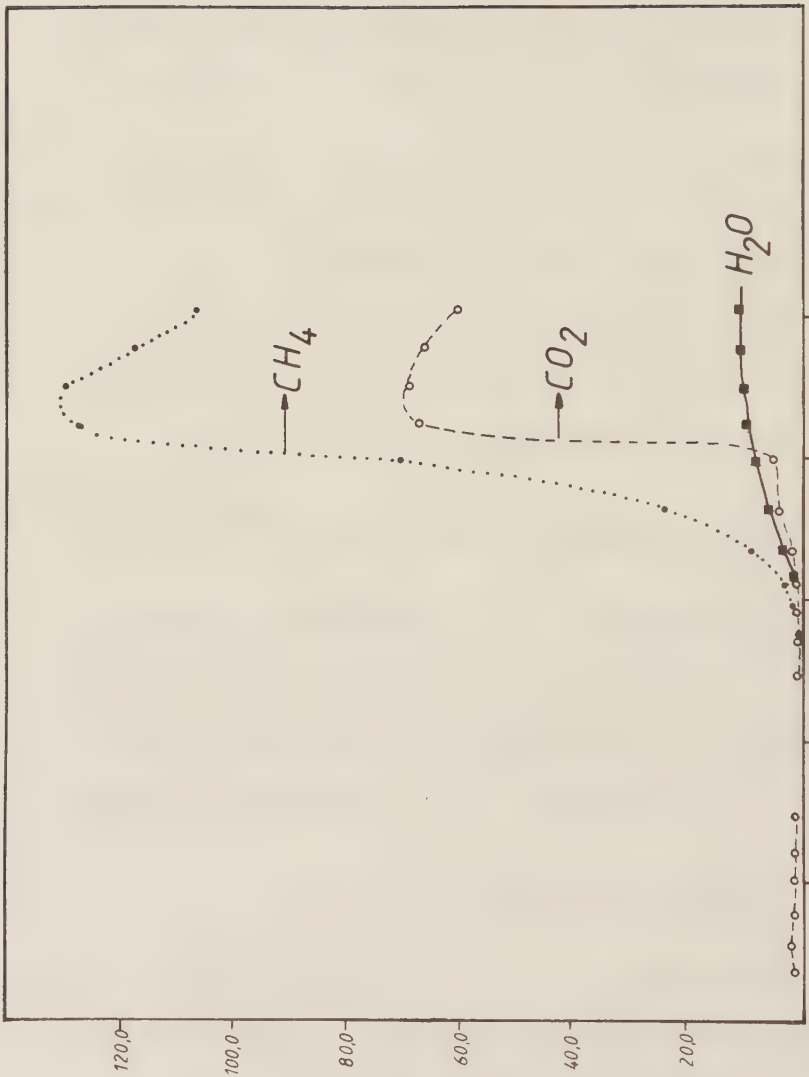


Abb. 34: $(CO+H_2)$-Reaktion von $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ mit Hilfe der programmierten Temperatur.

CH_4-, C_2H_4-, C_2H_6-Signale können nicht nachgewiesen werden. Nur am Anfang wurde ein kleiner CO_2-Peak, der mit der Zeit schnell kleiner wird, beobachtet. Nach Beendigung des Versuchs wurde keine Farbänderung des Titandioxids beobachtet.

6.2.5 Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Die Aktivität des Katalysators bezüglich der CO-Hydrierung wurde bei drei verschiedenen Temperaturen, 3o9, 331 und 348°C, untersucht. Bei den drei verschiedenen Temperaturen wurden die Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_6 und C_2H_4, außerdem CO_2 und H_2O beobachtet. Bei 3o9°C sind die gebildeten CH_4- und C_2H_6-Mengen vergleichbar. Die CH_4-Menge nimmt mit der Temperatur zu, jedoch nimmt sie bei den drei verschiedenen Temperaturen schnell mit der Kontaktzeit ab. Die gebildete CO_2-Menge nimmt mit der Temperatur zu. Die Tabelle 13 zeigt den Temperatureffekt auf die Produkt-Verteilung.

Tabelle 13: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ für die ($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in He*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o9	1.7	83.3	13.3	27.8	11.1	44.4
331	2.8	79.7	13.6	41.9	1o.8	27.o
348	4.o	76.9	18.8	52.9	14.4	9.6

*Die Aktivität des Katalysators war noch nicht stabil unter diesen Bedingungen. Die obigen Ergebnisse wurden bei den drei Temperaturen nach 3o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

6.2.6 TPDE in CO

Eine CO_2-Entwicklungskurve mit vier verschiedenen Maxima ist in Abb. 35 während der temperaturprogrammierten Zersetzung in CO zu erkennen. Das erste CO_2-Maximum liegt im gleichen Temperaturbereich wie das erste CO_2-Maximum bei der TPDE in He. H_2O-Bildung im Bereich von 15o bis 33o°C wurde beobachtet. Nach der TPDE in CO wurde 2o Min. lang eine H_2-Strömung bei 3o2°C über den Katalysator geleitet. Ein CH_4-Signal wurde nicht beobachtet.

6.2.7 ($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in CO unter isothermen Bedingungen

Die Aktivität des Katalysators wurde nach der TPDE in CO untersucht. Bei 3o2, 326 und 346°C wurde als Produkt kein CH_4 beobachtet, sondern ausschließlich CO_2. Dann wurde der Katalysator in strömendem He bis 487°C (6o°C/min: Heizrate) erhitzt und nochmals die Katalysatoraktivität untersucht. Bei 3o9°C wurden CH_4, C_2H_6, C_2H_4, CO_2 und H_2O als Reaktionsprodukte beobachtet, aber die Produktmenge nahm sehr schnell mit der Kontaktzeit ab.

Eine höhere Temperatur wurde gewählt: bei 361°C wurden CH_4, C_2H_6, CO_2 und H_2O als Reaktionsprodukte beobachtet. Die bei dieser Temperatur gebildete CH_4- und CO_2-Menge fällt sehr schnell mit der Zeit ab, nicht dagegen die C_2H_6-Menge.

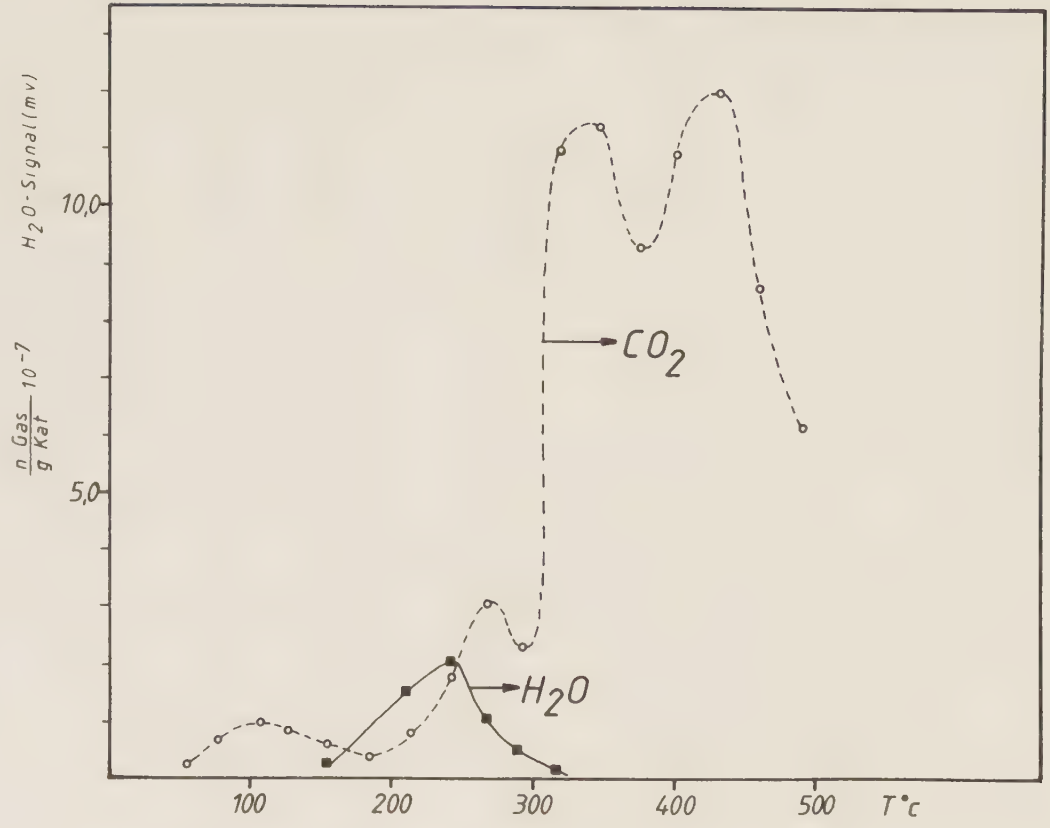


Abb. 35: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ in CO

6.2.8 TPDE in H_2

Der Verlauf der Gasentwicklung während der thermischen Zersetzung in H_2 ist in Abb. 36 wiedergegeben.
Bei qualitativer Analyse kann man die folgenden Temperaturbereiche erkennen:
Bereich I: RT bis 12o°C, in welchem ein CO_2-Maximum bei ca. 11o°C zu erkennen ist.
Bereich II: 12o bis 2oo°C. In diesem Bereich liegt ein CO-Maximum bei ca. 15o°C und weitere CO_2-Entwicklung.
Bereich III: 2oo bis 5oo°C. In diesem Bereich liegen ein breites CH_4-Maximum bei 32o°C, ein CO-Maximum bei ca. 31o°C und H_2O-Bildung in dem ganzen Bereich.

6.2.9 Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2

Die Aktivität des Katalysators nach der Zersetzung in H_2 wurde bei 314, 341 und 379°C untersucht. Die zuletzt gewählte Temperatur war höher als die früher gewählte, weil die Aktivitäten bei 314 und 341°C sehr gering und die Produkt-Signale kaum meßbar waren. Bei 314°C wurden als Reaktionsprodukte CH_4, C_2H_4, CO_2 und H_2O beobachtet. Die gebildeten CH_4-, C_2H_4- und CO_2-Mengen sind vergleichbar. Bei 341°C entstanden CH_4, C_2H_4, C_2H_6, CO_2 und H_2O als Reaktionsprodukte, jedoch waren die gebildeten CH_4-, C_2H_4- und CO_2-Mengen bei dieser Temperatur nur wenig höher als bei 314°C. Bei 379°C wurden CH_4,C_2H_4, C_2H_6, CO_2 und H_2O als Reaktionsprodukte beobachtet. Die CH_4-Menge

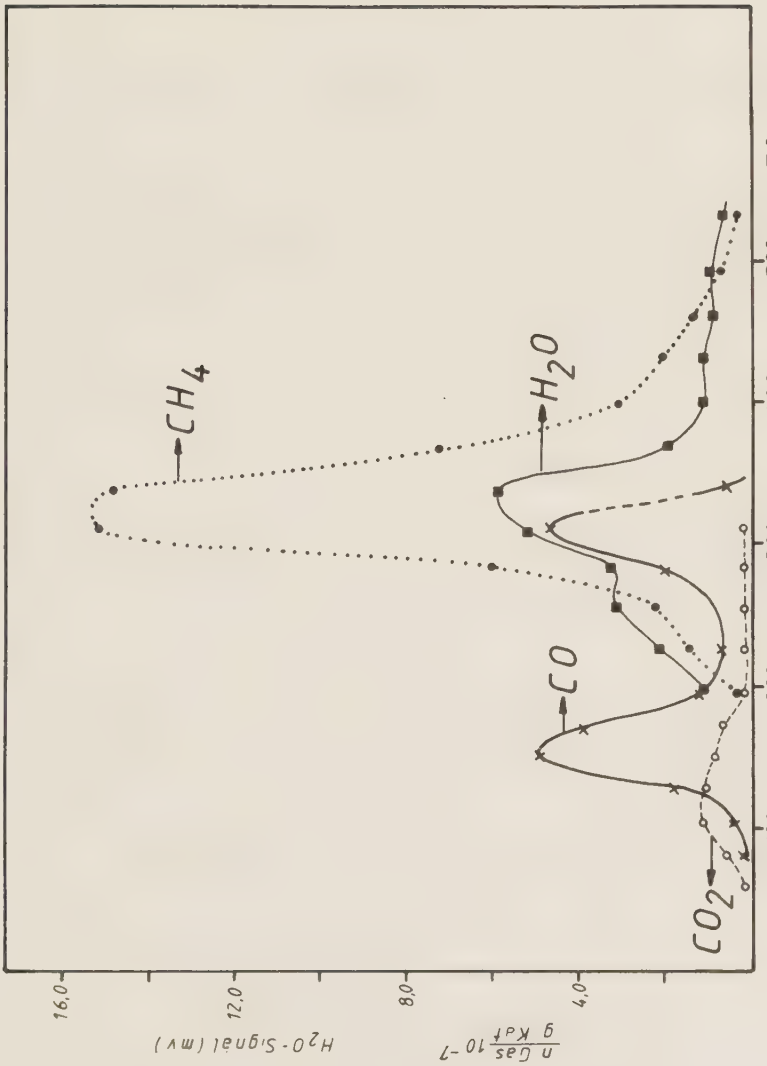


Abb. 36: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ in H_2

bei dieser Temperatur fällt sehr steil mit der Reaktionszeit, während die C_2H_6- und C_2H_4-Menge mit der Zeit konstant wird.

Tabelle 14: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in H_2*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
314	o.4	75.o	66.7	25.o	5o.o	-
341	1.1	79.7	42.6	18.6	33.9	27.1
379	4.3	78.3	11.1	43.5	8.7	26.1

*Die Aktivität des Katalysators war noch nicht stabil unter diesen Bedingungen. Die obigen Ergebnisse wurden bei 314°C nach 15-minütiger, bei 341°C nach 3o-minütiger und bei 379°C nach 4o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

Der Os-Gehalt der drei verwendeten Proben wurde mit Hilfe der NAA bestimmt. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15: Os-Gehalt der $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$-Proben nach $(CO+H_2)$-Reaktion

	Os-Gehalt(%)
frische Probe	1.72 ± o.o4
nach TPDE in He	1.11 ± o.o2
nach TPDE in H_2	1.21 ± o.o2
nach TPDE in CO	1.16 ± o.o2

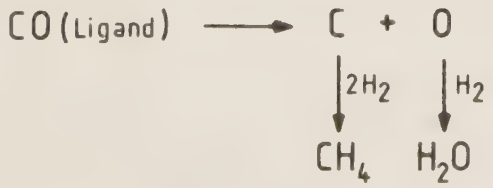
Die Ergebnisse lassen erkennen, daß ein Os-Verlust während der verschiedenen Behandlungen auftritt.

Das IR-Spektrum des auf TiO_2 fixierten $Os_3(CO)_{12}$ ist in Abb. 37 dargestellt [2125, 2110, 2070 und 2030 cm^{-1}]. Die IR-Spektren der drei verwendeten Proben nach der Verwendung als Katalysatoren für die ($CO+H_2$)-Reaktion sind in Abb. 38 dargestellt. Wie die Abbildung zeigt, sind die CO-Banden bis auf eine schwache Struktur vollständig abgebaut.

6.3 Diskussion der Ergebnisse

TPDE in He (Abb. 33)

Die Ergebnisse lassen die folgenden qualitativen Aussagen zu:
Im Bereich I entspricht das CO_2-Maximum der Disproportionierung von CO-Liganden (Gl. 2).
Im Bereich II liegt ein CO-Maximum und der Beginn der H_2-Entwicklung vor, was bedeutet daß die Redox-Reaktion zwischen dem nullwertigen Carbonylkomplex und den OH-Gruppen einsetzt (Gl.3).
Im Bereich III tritt die CO-Hydrierung mit CH_4- und H_2O-Bildung ein (Gl. 4). Die gleichzeitige CH_4- und H_2O-Bildung kann folgendermaßen erklärt werden (Schema VII):



Schema VII

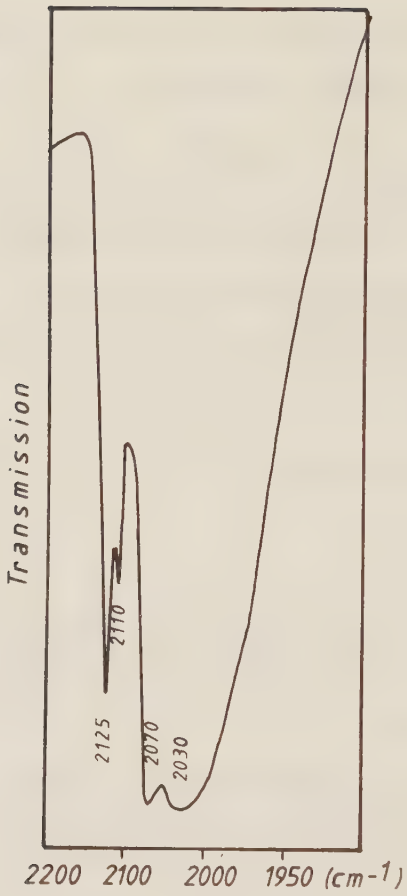


Abb. 37: IR-Spektrum von

$Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ (Frische Probe)

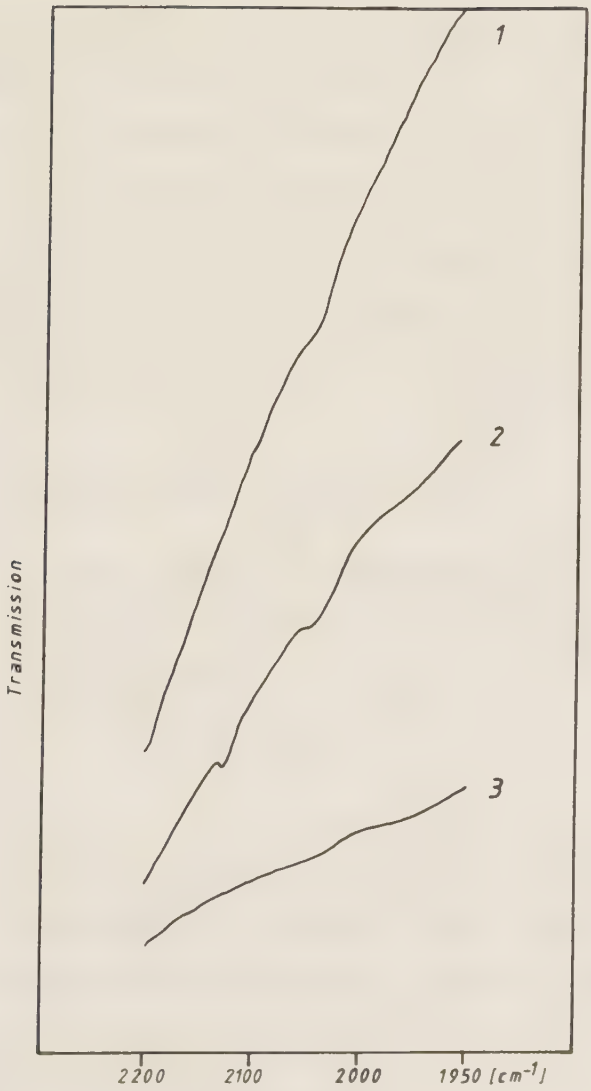
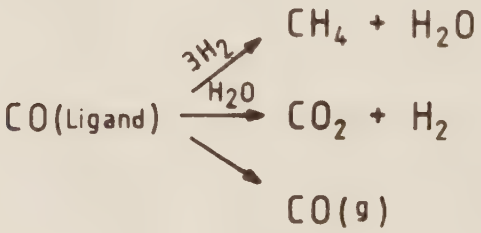


Abb. 38: IR-Spektrum von $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ nach Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion
1. nach der TPDE in He; 2. nach der TPDE in CO;
3. nach der TPDE in H_2

Im Bereich IV finden zwei verschiedene Reaktionen statt: die CO-Hydrierung, die zur CH_4-Bildung führt und die WGS-Reaktion, die zur CO_2- und H_2-Bildung führt. Jedoch läuft die WGS-Reaktion gegenüber der CO-Hydrierung bevorzugt ab. Außerdem liegt bei der gleichen Temperatur ein CO-Maximum. Es kann sein, daß bei höheren Temperaturen eine starke Decarbonylierung eintritt. So können die CO-Liganden an drei verschiedenen Prozessen teilnehmen (Schema II), wobei der Prozeß der CO(g)-Entwicklung schneller abläuft:



Schema VIII

Während der Zersetzung in He findet sich eine starke H_2-Entwicklung in einem breiten Temperaturbereich. Das kann man folgendermaßen erklären: Während der thermischen Vorbehandlung des Trägers in Vakuum wird eine große Konzentration von Ti^{3+}-Ionen entwickelt. Elektronen-Spin-Resonanz-Untersuchungen haben die Anwesenheit von Ti^{3+} in evakuierten TiO_2-Proben gezeigt /96-100/. Diese Ti^{3+}-Ionen können mit OH-Gruppen reagieren.

$$2Ti^{3+} + 2OH^- \longrightarrow 2Ti^{4+} + H_2 + 2O^= \qquad \text{(Gl. 9)}$$

Außerdem kann Osmium einen katalytischen Einfluß auf diesen Prozeß haben.

TPR (Abb. 34)

Die frühe CO_2-Bildung stammt aus der CO-Disproportionierung (Gl. 2). Die CH_4-Bildung im Bereich von 250-500°C bedeutet, daß die CO-Hydrierung stattfindet, die zur CH_4-, H_2O- und CO_2-Bildung führt (Schema V).

Die $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Der Katalysator $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ zeigt höhere Selektivität zur Olefin- und C_2H_4-Bildung im Vergleich mit $Os_3(CO)_{12}/\gamma$-Al_2O_3 und $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$. Wie die Tabelle 13 zeigt, nimmt das Verhältnis Olefin/Paraffin mit der Temperatur zu.

TPDE in CO

Wenn man die TPDE in He und die TPDE in CO im Bereich niedriger Temperaturen (RT bis ca. 120°C) vergleicht, findet man eine Ähnlichkeit: die frühe CO_2-Entwicklung bei beiden Zersetzungen. Daraus kann man schließen, daß das erste CO_2-Maximum bei der TPDE in CO eine Folge der Disproportionierung von CO-Liganden ist (Gl. 2), und die weitere CO_2-Entwicklung entweder der Disproportionierung von CO aus der Gas-Phase oder der Desorption des adsorbierten CO_2 bei höheren Temperaturen zuzuschreiben ist. Die im Bereich von 150 bis 350°C beobachtete

H_2O-Bildung kann durch adsorbiertes H_2O bedingt sein. Während der Herstellung des Katalysators sowie bei dem Einfüllen des Katalysators in den Reaktor existiert noch die Gefahr des Kontaktes der Probe mit der Außenluft. Deswegen ist die Möglichkeit der H_2O- und CO_2-Adsorption während der Behandlung nicht auszuschließen.

Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in CO

Die niedrige Aktivität des Katalysators bei Temperaturen < 361°C nach der TPDE in CO kann eine Folge der höheren Konzentration an adsorbiertem C oder CO während der TPDE in CO-Atmosphäre sein, was bedeutet, daß die Konzentration der aktiven Zentren kleiner wird. Bei 361°C wurde kein C_2H_4-Signal beobachtet. Die Aktivität des Katalysators für die Olefin-Hydrierung steigt mit der Temperatur, da bei 3o9°C ein C_2H_4-Signal beobachtet wurde.

TPDE in H_2 (Abb. 37)

Wieder kann die bei niedrigerer Temperatur beobachtete CO-Entwicklung auf die Disproportionierung der CO-Liganden zurückgeführt werden. Die CH_4-Bildung bzw. die Hydrierung der CO-Liganden findet in einem breiten Temperaturbereich statt. Die CO-Hydrierung bringt die CH_4- und H_2O-Bildung mit sich. Nach Schema V erfolgt die H_2O-Bildung statt der CO_2-Bildung

bevorzugt, weil die Konzentration an H_2 sehr hoch ist. Die Aktivität des Katalysators für die ($CO+H_2$)-Reaktion nach der Zersetzung in H_2 war deutlich kleiner im Vergleich mit derjenigen nach der Zersetzung in He. Man kann dieses Verhalten folgendermaßen erklären: Die Behandlung in H_2 mit steigender Temperatur führt entweder zu einer Metallaggregation, wodurch die Aktivität abnimmt, oder zum sogenannten SMSI-Effekt, wodurch die Aktivität für die CO-Hydrierung abnimmt. Neue UHV-Untersuchungen an TiO_2-getragenen Metallen haben gezeigt, daß sich als Folge einer Ladungsübertragung vom Träger auf das Metall unter reduzierenden Bedingungen, eine negative Ladung auf den Metallkristalliten aufbaut. Diese Möglichkeit der Ladungsübertragung erfolgt aufgrund der Existenz von Ti^{3+} an der TiO_2-Oberfläche /5o, 1o1-1o5/. Durch diese Füllung der d-Orbitale des Metalls wird die Fähigkeit zur CO- und H_2-Chemisorption des Metalls, hier Osmium, herabgesetzt.

Aus den Ergebnissen der Os-Bestimmung der drei verwendeten $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ Proben (Tabelle 15) kann man schließen, daß ein Os-Verlust während der verschiedenen Behandlungen erfolgt. Es kann sein, daß Osmium z.B. als $Os(CO)_5$, das eine farblose Verbindung ist, verloren geht, weil während der Behandlungen keine farbige Substanz, wie z.B. im Fall des $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$, beobachtet wurde.

Im Gegensatz zu $Os_3(CO)_{12}/\gamma$-Al_2O_3 ist bei dem $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ folgendes zu bemerken. Die IR-Spektren der gebrauchten Proben (Abb. 41) zeigen keine CO-Banden (außer der Probe nach TPDE in CO, die zwei Schultern bei 212o und 2o4o cm^{-1} zeigt), was

bedeutet, daß eine vollige Decarbonylierung während der Behandlungen erfolgt. Meriaudeau et al. /1o6/ meinen, daß eine schwächere Os-C-Bindung auf eine Elektronenübertragung vom Träger auf die d-Orbitale des Osmiums hindeutet. Die Os-Analyse der Proben, die nach der Verwendung als Katalysator für die ($CO+H_2$)-Reaktion nach der Zersetzung in verschiedenen Atmosphären untersucht wurden, zeigen einen Osmiumverlust, was auf eine schwache Bindung des Clusters an die Oberfläche hinweist. Dies führt zur Bildung von Metallaggregation, wodurch die Metalloberfläche reduziert wird.

7. Untersuchungen an $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$

7.1 IR-Untersuchung (im geschlossenen System)

7.1.2 Experimentelle Ergebnisse

7.1.2.1 Thermische Zersetzung in Vakuum

Die Abb. 39 zeigt die Entwicklung der Carbonylschwingungsspektren während des Ausheizens. Das Spektrum a entspricht dem Grundspektrum des CeO_2-getragenen $Os_3(CO)_{12}$ Katalysators [2110, 2020 und 1940 cm^{-1}].
Nach Evakuierung bei RT, 4 Stunden lang, bleibt die Lage der Banden unverändert (Spektrum b). Nach 1 Stunde Evakuierung bei 120°C zeigen die Banden eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen, nämlich 2100, 2010 und 1935 (Spektrum c). Nach 1 Stunde Evakuierung bei 240°C nimmt die Intensität der Bande bei 2100 cm^{-1} beträchtlich zu und die Bande bei 1935 ist zu 1920 cm^{-1} verschoben. Die Bande bei 2100 cm^{-1} verschwindet nach 1-stündiger Evakuierung bei 350°C. Nach 1 Stunde Evakuierung bei 450°C sind eine Schulter bei 2100 cm^{-1} und eine breite Bande bei 1960 cm^{-1} zu erkennen (Spektrum f).

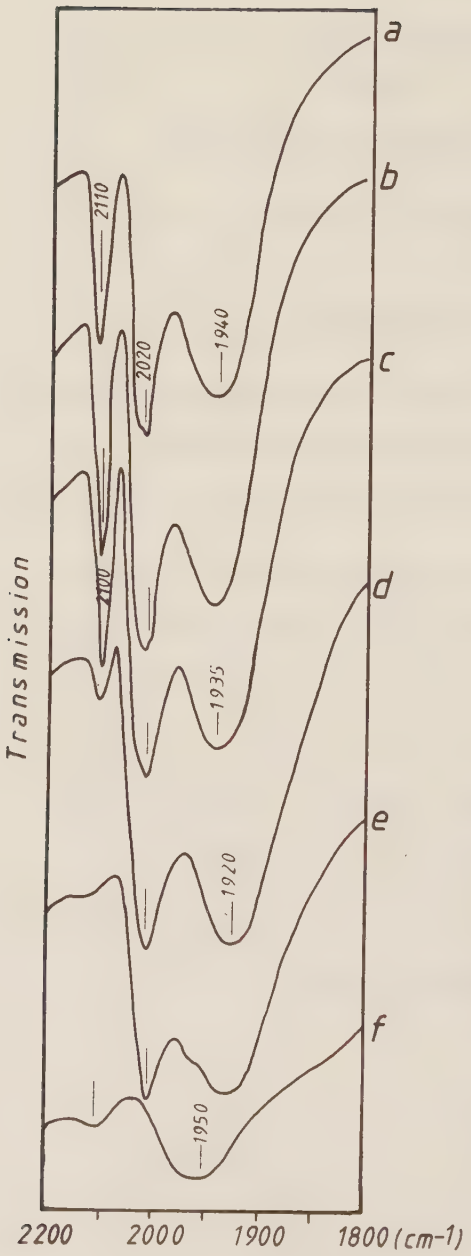


Abb. 39: IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$. Thermische Zersetzung in Vakuum von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$.
a. Grundspektrum; b. 4Std. bei RT evakuiert; c. 1Std. bei 12o°C evakuiert; d. 1 Std. bei 24o°C evakuiert; e. 1 Std. bei 35o°C evakuiert; f. 1 Std. bei 45o°C evakuiert.

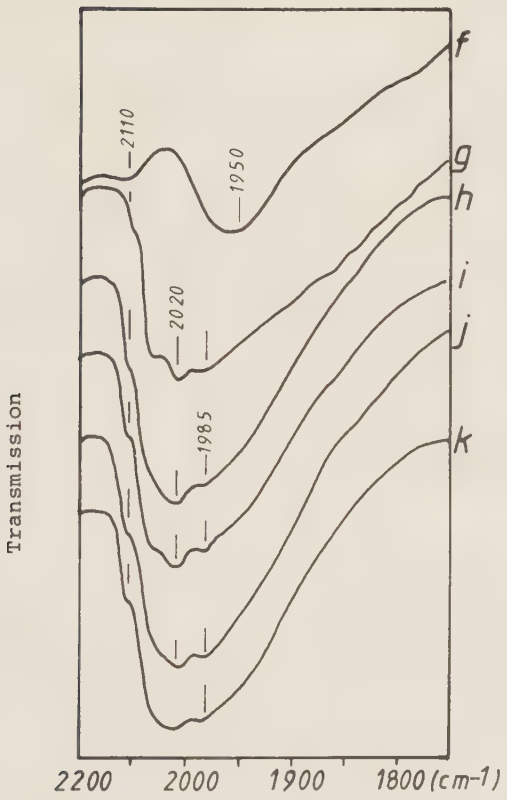


Abb. 4o: IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$.

CO-Behandlung (2oo Torr) nach der thermischen Zersetzung in Vakuum.

f. 1 Std. bei 45o°C evakuiert; g. mit CO 1 Std. bei RT behandelt; h. mit CO 15 Std. bei RT behandelt; i. mit CO 1 Std. bei 6o°C behandelt; j. mit CO 2 Std. bei 12o°C behandelt; k. mit CO 2 Std. bei 2oo°C behandelt.

7.1.2.2 Behandlung mit CO

Die im Verlauf der CO-Behandlung aufgenommenen Spektren sind in Abb. 4o wiedergegeben.
An der gleichen Probe, die thermisch bis 45o°C evakuiert wurde, wurde die Recarbonylierung versucht. Es wurde CO bei RT, 6o, 12o und 2oo°C angeboten. Als Ergebnisse des CO-Angebotes bei verschiedenen Temperaturen erscheint eine sehr breite Bande, die bei ca. 21oo-185o cm^{-1} liegt.

7.1.2.3 Behandlung mit H_2

Die Behandlung mit H_2 wurde an einer frischen Probe durchgeführt. Der Verlauf der Behandlung mit H_2 ist in Abb. 41 zu sehen. Nach H_2-Behandlung bei 2oo°C, 2 Stunden lang, erscheinen zwei neue Banden bei 2125 und 21oo cm^{-1} und eine Schulter bei 2o5o cm^{-1}. Ebenfalls ist die Lage der Banden bei 2o2o und 194o cm^{-1} zu 2o1o und 192o cm^{-1} verschoben. Nach H_2-Behandlung bei 28o°C sind Banden bei 214o, 2ooo und 191o cm^{-1} zu erkennen, ebenfalls Schultern bei 198o und 189o cm^{-1} (Spektrum c). Banden bei 213o, 1975 und 1885 cm^{-1} sind nach der Behandlung in H_2 bei 35o°C zu erkennen (Spektrum d).

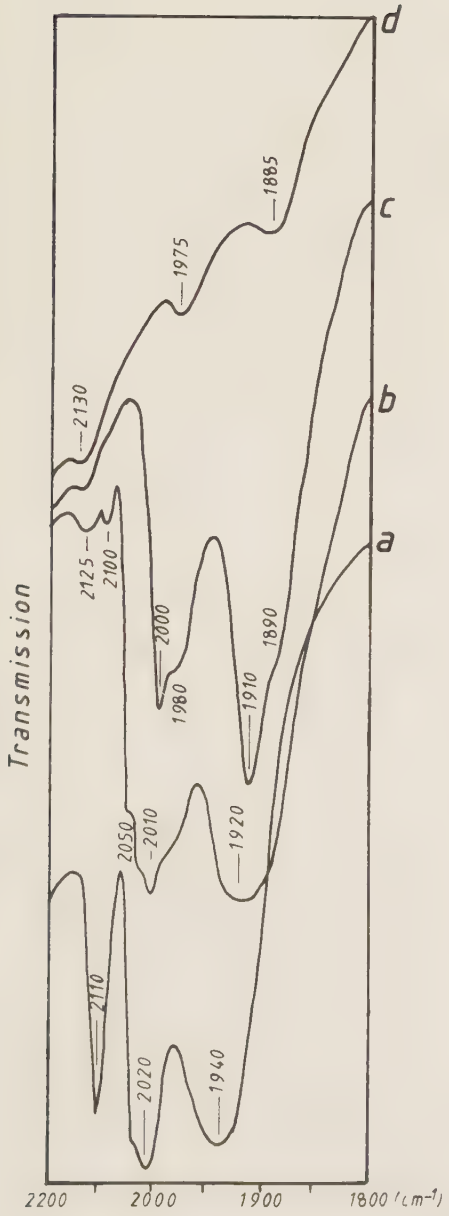


Abb. 41: IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$. Behandlung mit H_2 (2oo Torr).
a. Grundspektrum; b. bei 2oo°C 2 Std. mit H_2 behandelt; c. bei 28o°C 2 Std. mit H_2 behandelt; d. bei 35o°C 1 Std. mit H_2 behandelt.

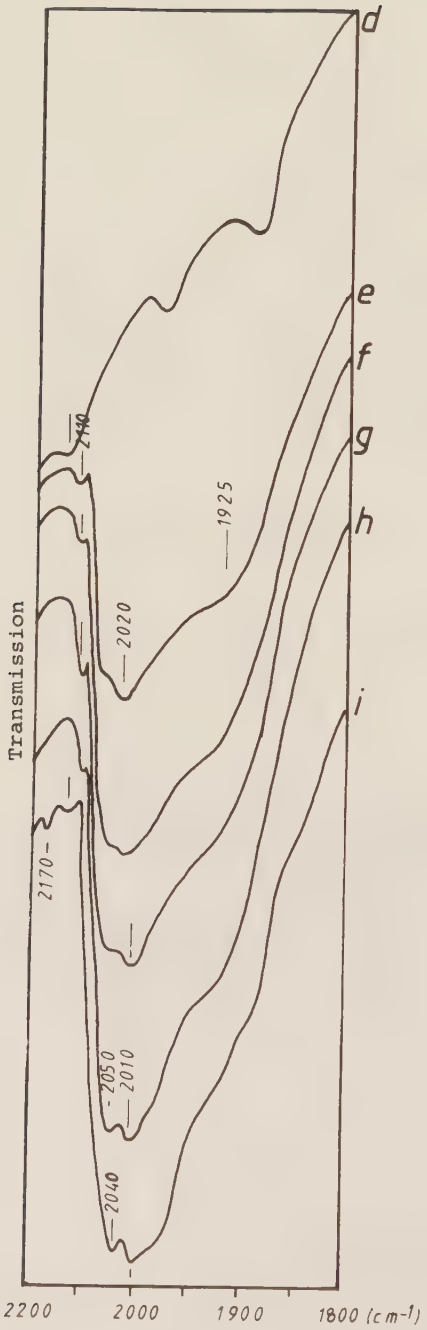


Abb. 42: IR-Spektrum von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$. CO-Behandlung (2oo Torr) nach der H_2-Behandlung; d. bei 35o°C 1 Std. mit H_2 behandelt; e. bei RT 15 Std. mit CO behandelt; f. bei 6o°C 2 Std. mit CO behandelt; g. bei 11o°C 1 Std. mit CO behandelt; h. bei 2oo°C 1 Std. mit CO behandelt; i. bei 225°C 1 Std. mit CO behandelt.

7.1.2.4 Behandlung mit CO nach der H_2-Behandlung (Abb. 42)

Nach der H_2-Behandlung wurde die Recarbonylierung der Probe versucht. Nach CO-Behandlung bei RT sind Banden bei 211o und 2o2o cm^{-1} zu erkennen, ebenfalls Schultern bei 2o7o und 1925 cm^{-1}. Nach CO-Behandlung bei 2oo°C treten Banden bei 2o5o und 2o1o cm^{-1} und eine Schulter bei 1925 cm^{-1} auf. Nach CO-Behandlung bei 225°C erscheinen zwei neue kleine Banden bei 213o und 217o cm^{-1} und die Banden bei 2o5o und 2o1o cm^{-1} sind zu 2o4o und 2ooo cm^{-1} verschoben.

7.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Wie das Grundspektrum (Spektrum a, Abb. 39) zeigt, bleibt das Clustergerüst auf der Oberfläche nicht intakt,wie z.B. im Fall von $Os_3(CO)_{12}$ auf SiO_2 und γ-Al_2O_3. Durch eine Reaktion zwischen $Os_3(CO)_{12}$ mit der CeO_2-Oberfläche erhält man die entsprechenden heterogenisierten Di- und Tricarbonyl-Komplexe. Die Lage der Banden, die ähnlich der für $Os(CO)_3(OSi\lesssim)_2$, $Os(CO)_3(OAl\lesssim)_2$, $Os(CO)_2(OSi\lesssim)_2$ und $Os(CO)_2(OAl\lesssim)_2$ beschriebenen ist /24/, legt ein Gemisch von $Os(CO)_3(OCe\lesssim)_2$ und $Os(CO)_2(OCe\lesssim)_2$ nahe, wobei die Os-Atome oxidiert sind und ein völliger Abbau des Clustergerüstes vorliegt. Die Stabilität der mononuklearen Osmiumcarbonylspezies auf der CeO_2-Oberfläche ist nicht hoch. Nach Evakuierung bei 45o°C erscheint die breite Bande bei 195o, die auf Metallaggregation hindeutet. Die CO-Behandlung auf der bis 35o°C im Vakuum ausgeheizten Probe führt nicht zum Ausgangsspektrum. Dagegen deuten die Spektren

auf die Bildung von Os-Metallkristallen hin. Die mononuklearen Osmiumcarbonylspezies sind in H_2-Atmosphäre nicht stabil. Erst bei 35o°C sind die intensiven CO-Banden nicht mehr so deutlich. Die CO-Behandlung bei RT nach der H_2-Behandlung bei 35o°C verursacht eine schwache Bande bei 211o cm^{-1} und eine sehr breite Bande bei 2o2o cm^{-1}. Die CO-Behandlung bei 225°C verursacht eine Bande bei 217o cm^{-1}, eine sehr hohe Frequenz. Dies bedeutet, daß entweder CO auf Osmium in höherem Oxidationszustand adsorbiert ist, oder ein Komplex zwischen CO und Ceroxid bzw. Ce ← CO /1o7/ ausgebildet wird, wobei der Kohlenstoff als Elektronendonor und das Metallion als Elektronenakzeptor wirken.

7.2 TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2 und CO. Aktivität und Selektivität für CO-Hydrierung

7.2.1 Experimentelle Ergebnisse

7.2.1.1 TPDE in He

Die temperaturprogrammierte Zersetzung in He unter Standardbedingungen (Abschnitt 2.2.3.1) wurde durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 43 dargestellt.
Das Zersetzungsspektrum zeigt die Entwicklung von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff. Man kann zwei verschiedene Bereiche im TPDE-Profil erkennen.
Bereich I: RT bis 3oo°C. In diesem Bereich sind zwei CO_2 Maxima bei ca. 2oo und 27o°C zu beobachten. Ebenfalls ist in diesem

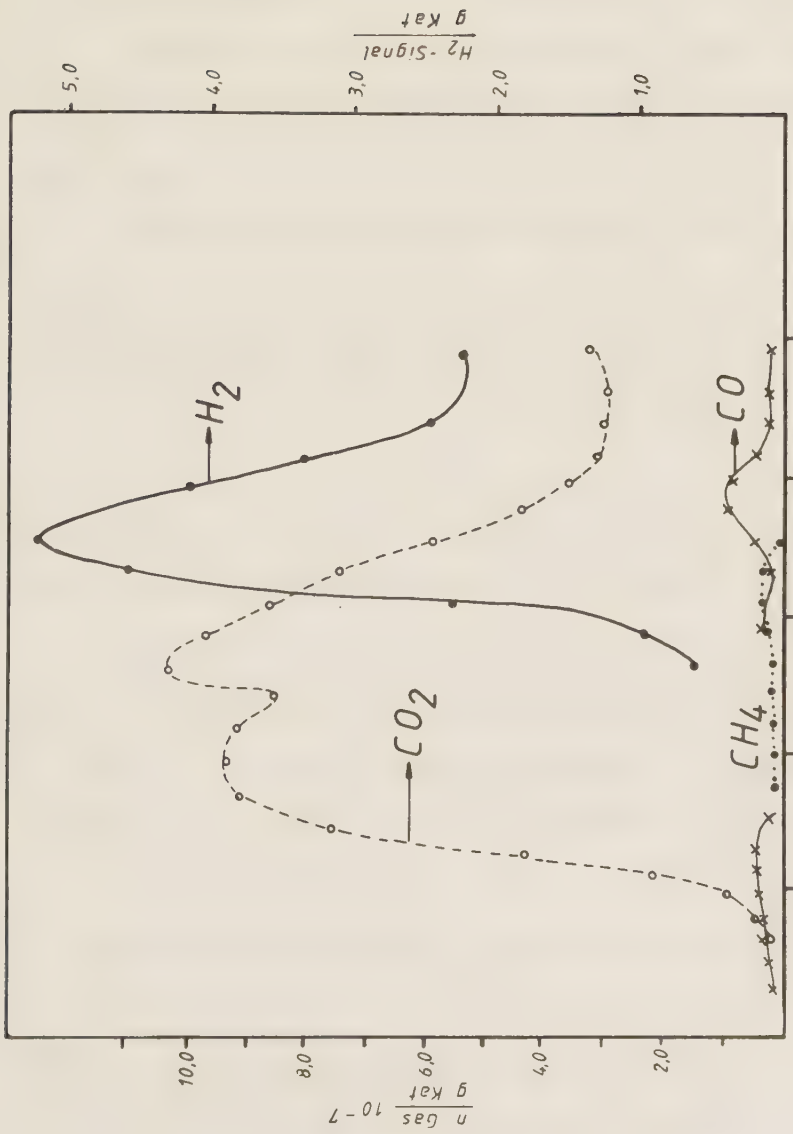


Abb. 43: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ in He

Bereich eine kleine CO-Entwicklung bei niedrigerer Temperatur und der Beginn einer geringen CH_4-Bildung zu erkennen.
Bereich II: 3oo bis 5oo°C. In diesem Bereich sind ein H_2- und ein CO-Maximum in dem gleichen Temperaturbereich zu erkennen, ebenfalls eine CO_2-Abnahme. CH_4 wird bis 36o°C gebildet. Wasser wurde nur bei Temperaturen oberhalb 4oo°C beobachtet.

7.2.1.2 Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur - TPR

Nach der TPDE in He wurde die ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur unter Standardbedingungen (Abschnitt 2.2.3.2) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 44 dargestellt. Als Reaktionsprodukte entstehen CH_4, CO_2 und H_2O.
Die CO_2-Entwicklung beginnt bei ca. 1oo°C und bleibt bis 5oo°C. Die CH_4-Bildung beginnt bei ca. 23o°C und erreicht ein Maximum bei 35o°C. Die H_2O-Bildung beginnt in diesem Fall nicht bei der gleichen Temperatur wie die CH_4-Bildung, sondern später bei ca. 31o°C.

7.2.1.3 Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Bei drei verschiedenen Temperaturen, 3o7, 33o und 398.5°C, wurde die Aktivität des $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$-Katalysators für die ($CO+H_2$)-Reaktion untersucht.
Bei 3o7 und 33o°C wurden als Reaktionsprodukte CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 und H_2O beobachtet. Jedoch bei 398.5°C ist nur CH_4 als

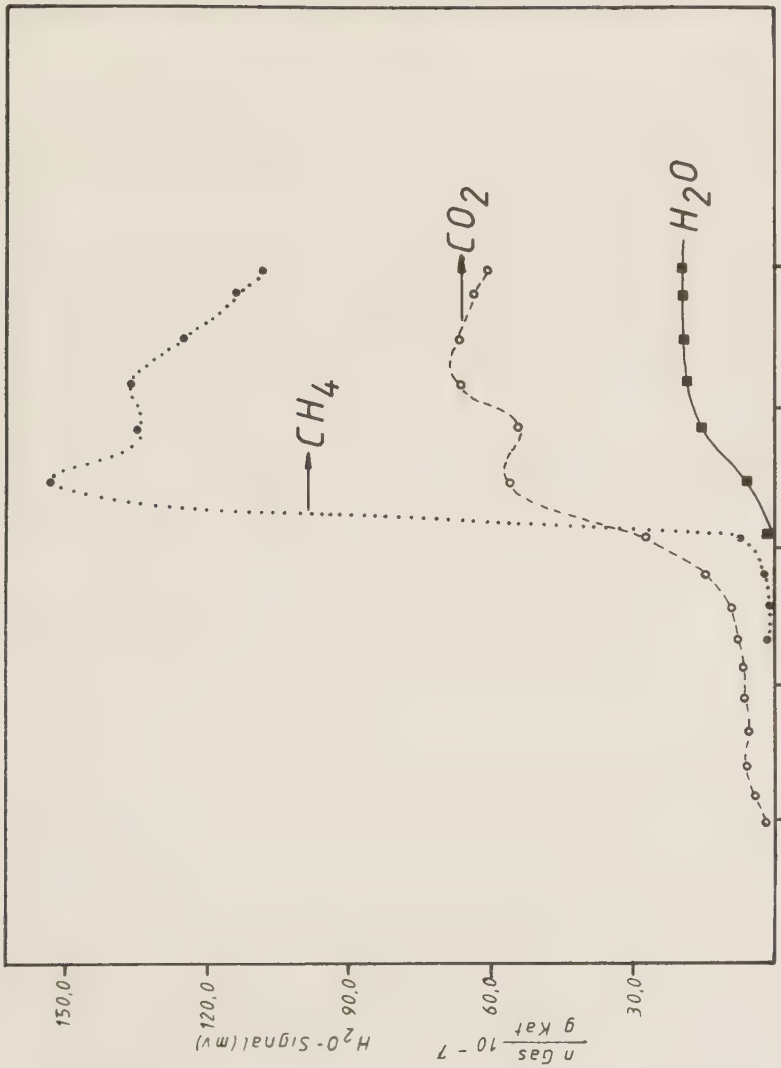


Abb. 44: $(CO+H_2)$-Reaktion von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ mit Hilfe der programmierten Temperatur

Kohlenwasserstoff zu erkennen. Die gebildete CO_2-Menge ist bei 3o7 und 33o°C größer als die gebildete CH_4-, C_2H_6- oder C_2H_4-Menge. Nur bei 398.5°C ist die gebildete CH_4-Menge größer als die CO_2-Menge.

Tabelle 16: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in He*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o7	11.7	38.1	5o.o	15.9	19.o	3.2
33o	14.1	43.6	41.2	21.8	17.9	3.8
398.5	95.6	64.4	-	64.4	-	-

*Die Aktivität des Katalysators war noch nicht stabil unter diesen Bedingungen. Die Ergebnisse wurden bei 3o7°C nach 11o-minütiger - bei 33o°C nach 6o-minütiger und bei 398.5°C nach 12o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

7.2.1.4 Blindversuch auf reinem Ceroxid

Ein Blindversuch wurde auf CeO_2 in Abwesenheit vom Cluster-Komplex für die $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen bei 313, 347 und 377°C durchgeführt. Das verwendete Ceroxid wurde mit Sauerstoff, während 1 Stunde bei 35o°C vorbehandelt. Kohlenwasserstoffsignale können nicht nachgewiesen werden. Aber die gebildete CO_2-Menge war beträchtlich groß im Vergleich

mit γ-Al_2O_3 oder SiO_2. Am Anfang der Reaktion bei 313°C bildet sich eine große CO_2-Menge. Bei 347°C und 377°C war die gebildete CO_2-Menge klein im Vergleich mit derjenigen bei 313°C.

7.2.1.5 CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 31o°C

Auf der gleichen Probe von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ wurde während 8o Min. (1o ml/min) eine CO-Strömung, gefolgt von einer 3o-minütigen He-Spülung und anschließender H_2-Strömung (2o ml/min) eingestellt. In Abb. 45 sind die Ergebnisse wiedergegeben. Während der CO-Strömung wird CO_2 gebildet. In Anwesenheit des Wasserstoffes wird CH_4 gebildet.
Die relativ zur gebildeten CO_2-Menge entstandene CH_4-Menge wird wiedergegeben als:

% Satz reaktiven Kohlenstoffs = 26 %

7.2.1.6 TPDE in H_2

Die thermische Zersetzung wurde in H_2-Atmosphäre durchgeführt. Wie die Abb. 46 zeigt, kann man zwei verschiedene Bereiche erkennen.
Bereich I: RT bis 23o°C. In diesem Bereich ist ein CO-Maximum bei ca. 14o°C und ein CO_2-Maximum bei ca. 16o°C zu erkennen, ebenfalls der Beginn der CH_4- und H_2O-Bildung. Die Wasserbildung erreicht ein erstes Maximum bei ca. 195°C.

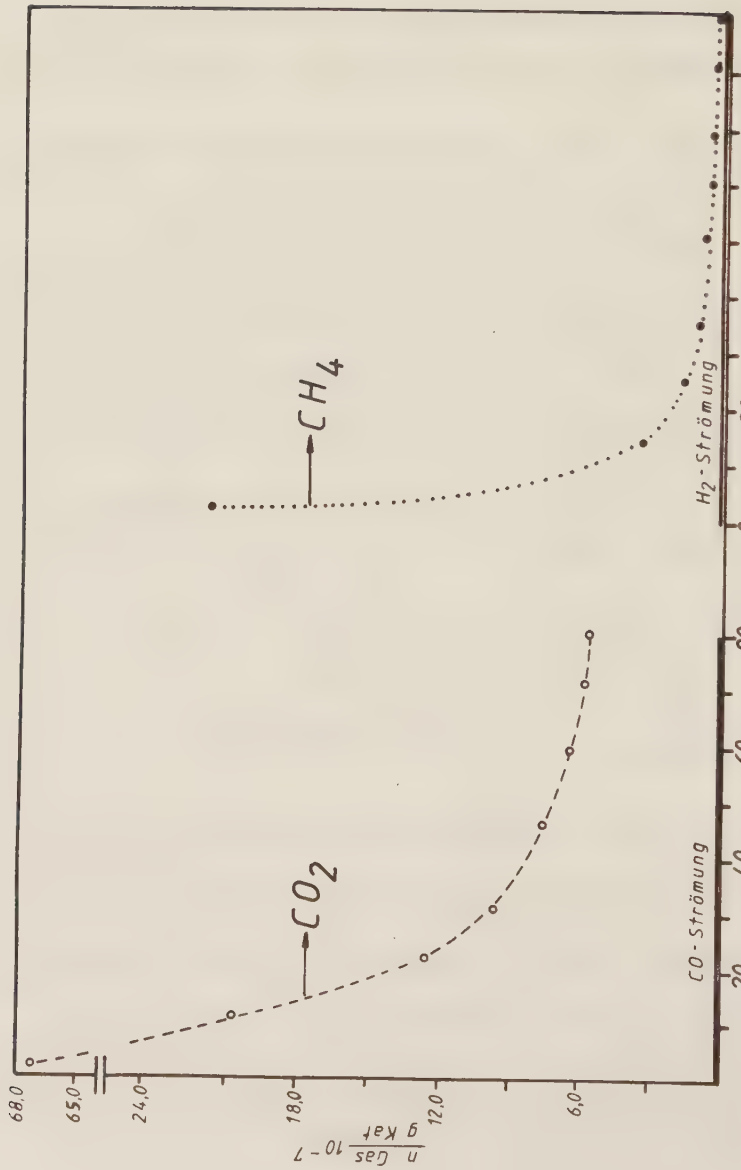


Abb. 45: CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 310°C $[Os_3(CO)_{12}/CeO_2]$

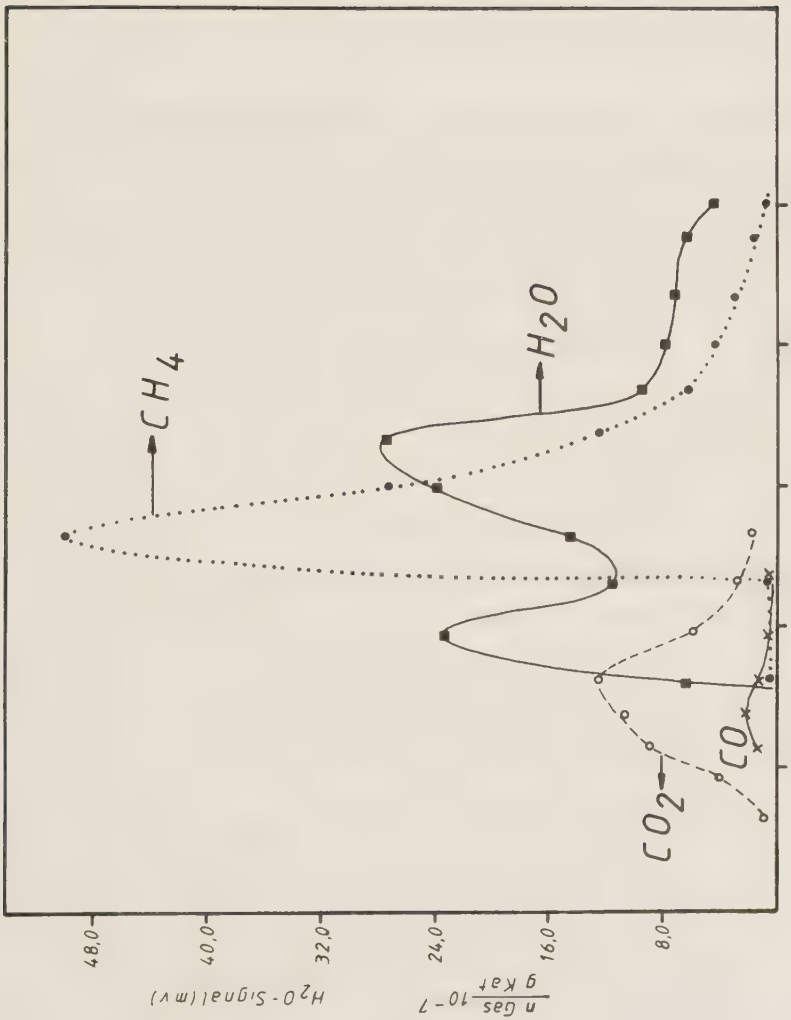


Abb. 46: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ in H_2

Bereich II. 23o bis 5oo°C. In diesem Bereich erreicht die CH_4-Bildung ein Maximum bei ca. 26o°C. Eine H_2O-Bildung ist ebenfalls in dem ganzen Bereich zu erkennen, die ein zweites Maximum bei ca. 34o°C erreicht.

7.2.1.7 ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2

Die Aktivität des Katalysators wurde gleich nach der Zersetzung in H_2 untersucht. Die gewählten Temperaturen waren 3o7, 333 und 362°C.
Bei 3o7°C wurden CH_4, C_2H_4, CO_2 und H_2O gebildet. Aber die CH_4- und CO_2-Menge nimmt sehr schnell mit der Kontaktzeit ab, während die C_2H_4-Menge mit der Zeit unverändert bleibt. Bei 333°C und 362°C war die gebildete CO_2-Menge größer als die CH_4-, C_2H_4- oder C_2H_6-Menge. Bei 333°C wird nur anfangs C_2H_6 gebildet, bei 362°C dagegen während des gesamten Behandlungszeitraumes.

Tabelle 17: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ für die ($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in H_2*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o7	7.4	27.6	66.7	9.2	18.4	-
333	9.5	38.4	52.6	18.2	2o.2	-
362	17.2	46.8	25.o	27.7	11.7	7.4

*Die Aktivität des Katalysators war noch nicht stabil unter diesen Bedingungen. Die Ergebnisse wurden bei 3o7 und 333°C nach 4o-minütiger und bei 362°C nach 7o-minütiger Reaktionzeit berechnet.

7.2.1.8 TPDE in CO

Die temperaturprogrammierte Zersetzung von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ wurde in strömendem CO durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 47 dargestellt.
Während der CO-Behandlung wurde ausschließlich CO_2-Entwicklung beobachtet. Das CO_2-Profil zeigt zwei deutliche Maxima, eines bei ca. 2oo°C, das andere bei ca. 44o°C. H_2O-Bildung wurde nicht beobachtet.

7.2.1.9 H_2-Angebot nach der TPDE in CO bei 3o4°C

Während der H_2-Strömung nach der TPDE in CO wurde CH_4 gebildet. Die Ergebnisse sind in Abb. 48 dargestellt.

7.2.1.1o $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in CO

Die Aktivität des Katalysators für die CO-Hydrierung wurde bei 3o1, 336 und 369°C untersucht. Bei den drei verschiedenen Temperaturen war die gebildete CO_2-Menge größer als die gebildete Menge an Kohlenwasserstoff. Bei 3o1°C wurden nur C_2H_4 und CH_4 gebildet. Bei 336°C wurde außer C_2H_4 und CH_4 während der ersten 3o Minuten auch C_2H_6 gebildet und bei 369°C wurde C_2H_6 während der gesamten Meßzeit gebildet.
Die Tabelle 18 zeigt den Einfluß der Temperatur auf die Produktverteilung.

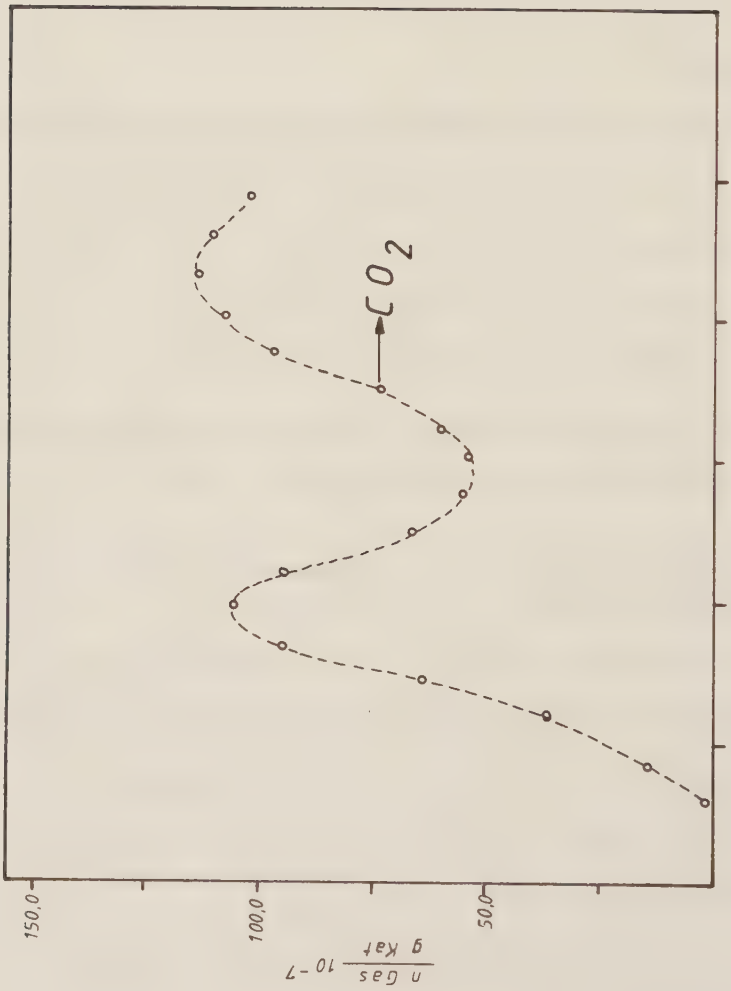


Abb. 47: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ in CO

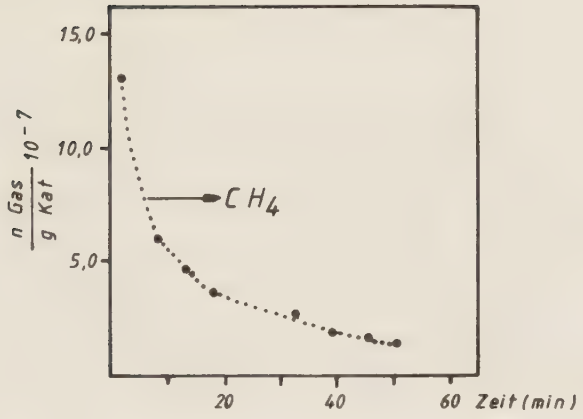


Abb. 48: H_2-Angebot bei 3o1°C nach TPDE in CO

Tabelle 18: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in CO*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o1	6.1	26.4	48.2	13.7	12.7	-
336	6.9	29.3	42.3	16.9	12.4	-
369	13.6	34.3	25.8	24.3	11.4	8.6

*Die Aktivität des Katalysators war noch nicht stabil unter diesen Bedingungen. Die Ergebnisse wurden bei 3o1°C nach 3o-minütiger - bei 336°C nach 7o-minütiger und bei 369°C nach 5o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

Die Abb. 49 zeigt die IR-Spektren der drei verwendeten $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ Proben nach unterschiedlicher Behandlung. Es sind nur schwache CO-Banden zu beobachten.

Abb. 49: IR-Spektren der $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ Proben nach ihrer Verwendung als Katalysator für die ($CO+H_2$)-Reaktion. 1. Nach der TPDE in He; 2. nach der TPDE in H_2; 3. nach der TPDE in CO.

7.2.2 Diskussion der Ergebnisse

TPDE in He

Im ersten Bereich: RT bis 3oo°C kann man eine starke CO_2-Bildung beobachten. Man kann sie folgendermaßen erklären:
Die CO-Liganden der Osmiumspezies können zu CO_2 durch das Ceroxid oxidiert werden. Breysse et al. /1o8/ untersuchten die katalytische CO-Oxidation an $CeO_{1,985}$. Die Autoren haben festgestellt, daß bei 3oo°C der folgende Prozeß stattfindet:

$$CO \longrightarrow CO_2 \qquad \text{(Gl. 1o)}$$

$$CeO_{1,985} \longrightarrow CeO_{1,945} \qquad \text{(Gl. 11)}$$

Das bedeutet eine Reduktion des Ceroxids.

Ein wesentlicher Beitrag zur CO_2-Entwicklung in diesem Bereich stammt vermutlich von der CO_2-Desorption aus dem Träger. Da Ceroxid eine große Fähigkeit hat CO_2 zu adsorbieren, kann dieses während der Erhitzung wieder desorbiert werden. IR-Untersuchungen zeigten, daß CO_2 auf CeO_2 in zwei verschiedenen Formen chemisorbiert werden kann /1o9/, nämlich als einzähnig und zweizähnig gebundene Form, deren Stabilität sich stark unterscheiden: Evakuieren bei RT ist ausreichend, um das zweizähnig gebundene CO_2 zu entfernen, während das einzähnig gebundene CO_2 nur bei 45o°C desorbiert werden kann. Das Ceroxid in der vorliegenden Arbeit wurde bei 35o°C vorbehandelt.

(einzähnig gebunden) (zweizähnig gebunden)

Schema VIII

Die große H_2-Entwicklung im Bereich II stammt möglicherweise aus der Ceroxid-Oxidation durch Wasser /11o/.

$$x\ H_2O + CeO_{2-x} \rightleftharpoons x\ H_2 + CeO_2 \qquad \text{(Gl. 13)}$$

Bei dieser Temperatur ist es möglich, daß H_2O desorbiert wird (Temperatur für die Vorbehandlung des CeO_2 = 35o°C).

TPR

Als Reaktionsprodukte bei der CO-Hydrierung wurden CH_4, CO_2 und H_2O beobachtet. Die beobachtete H_2O-Bildung beginnt nicht gleichzeitig mit der CH_4-Bildung. Wasser kann gleichzeitig mit CH_4 gebildet werden, aber es kann durch den Träger adsorbiert werden. Die gebildete CO_2-Menge im Bereich von 1oo bis ca. 32o°C kann von der CO-Oxidation durch Ceroxid stammen.

Die ($CO+H_2$)-Reaktion

Bei Temperaturen niedriger als 398°C wurden außer CH_4 auch C_2H_4 und C_2H_6 beobachtet. Bei höheren Temperaturen wurde weder C_2H_4 noch C_2H_6 gebildet. Bei 3o7°C besteht eine höhere Selektivität bezüglich der C_2H_4-Bildung als bezüglich der C_2H_6- und CH_4-Bildung. Bei dieser Temperatur betrug das C_2H_4/C_2H_6-Verhältnis ca. 6:1. Die CO-Konversion steigt mit der Temperatur. Mit steigender Temperatur steigt auch die Selektivität des Katalysators bezüglich der Methan-Bildung.

CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot

Die CO_2-Bildung während der CO-Strömung kann von der CO-Disproportionierung stammen (Gl. 2) und die CH_4-Bildung aus der Hydrierung des Kohlenstoffes (Gl. 6).

TPDE in H_2

Das CO_2-Maximum im Bereich I bedeutet entweder die Oxidation der CO-Liganden durch das Ceroxid oder die Disproportionierung der CO-Liganden. Die CH_4-Bildung bedeutet die CO-Hydrierung mit CH_4- und H_2O-Bildung. Die H_2O-Entwicklung läuft nicht parallel zu der CH_4-Bildung, wie z.B. bei $Os_3(CO)_{12}/\gamma$-Al_2O_3, $Os_3(CO)_{12}/TiO_2$ oder $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$. Das erste H_2O-Maximum kann entweder adsorbiertes H_2O sein, oder eine Reduktion des Ceroxids durch den Wasserstoff, wodurch H_2O gebildet wird. Yamaguchi et al. haben die katalytischen Eigenschaften von Ceroxid für die Isomerisierung von 1-Buten untersucht /111/.

Die Autoren haben festgestellt, daß das meiste H_2O und CO_2 nur bei 6oo°C entfernt werden kann.

($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in H_2 unter isothermen Bedingungen

Die Aktivität des Katalysators nach der TPDE in H_2 ist kleiner als diejenige nach der TPDE in He. Wie nach der TPDE in He zeigt der Katalysator bei niedriger Temperatur 3o7 und 333°C, eine größere Selektivität bezüglich der C_2H_4-Bildung im Vergleich zur Selektivität bezüglich CH_4- und C_2H_6-Bildung.

TPDE in CO

Die CO_2-Entwicklung während der Zersetzung in CO zeigt zwei deutliche Maxima. Wenn man die TPDE in He, in H_2 und in CO vergleicht, findet man eine Ähnlichkeit: Ein CO_2-Maximum im Temperaturbereich zwischen ca. 1oo und 24o°C. Wie bei der Zersetzung in He und in H_2 entspricht das erste Maximum bei der TPDE in CO der Oxidation von CO durch das Ceroxid (Gl.1o und 11). Die gebildete Menge bei der TPDE in He und in H_2 ist kleiner, weil dabei nur die CO-Liganden verfügbar sind, während bei der TPDE in CO die Oxidation der CO-Liganden und der CO-Gas-Phase erfolgt. Ebenfalls ist die CO-Disproportionierung (Gl. 2) nicht auszuschließen. Sie wird durch das folgende Experiment bestätigt.

H_2-Angebot nach der TPDE in CO

Die CH_4-Bildung während der H_2-Strömung nach der TPDE in CO bestätigt die CO-Disproportionierung, wodurch Kohlenstoff gebildet wird.

($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in CO

Die Aktivität des Katalysators nach der TPDE in He ist größer als die Aktivität nach der TPDE in CO und in H_2. Dies bedeutet, daß die Behandlung in CO- oder H_2-Atmosphäre mit steigender Temperatur zur Bildung größerer Teilchen führt. Das wird durch die IR-Untersuchungen bestätigt. Die CO-Behandlung nach der Zersetzung in Vakuum und in H_2-Atmosphäre führt immer zur Bildung breiter Banden.

8. Untersuchungen am $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$-Katalysator

8.1 IR-Untersuchung (im geschlossenen System)

8.1.1 Experimentelle Ergebnisse

8.1.1.1 Thermische Zersetzung in Vakuum

Die Abb. 5o zeigt die Entwicklung der Carbonylschwinungsspekren während des Ausheizens. Das Spektrum a entspricht dem Grundspektrum. Das Spektrum bleibt unverändert, wenn man bei Zimmertemperatur und bei 12o°C die Probe 2 Stunden evakuiert (Spektrum b,c).
Nach Evakuierung bei 21o°C erscheinen drastische Veränderungen. Banden bei 213o, 2o5o und 1975 cm^{-1} treten auf (Spektrum d). Nach Evakuierung bei 4oo°C verschwindet die Bande bei 213o cm^{-1} und die Intensität der anderen Banden nimmt ab (Spektrum f.).

8.1.1.2 CO-Behandlung (Abb. 51)

Nachdem die Probe bei 4oo°C evakuiert wurde, behandelt man sie mit CO bei RT. Banden bei 213o und 2o5o cm^{-1} treten auf (Spektrum g). Die Lage der Bande bei 2o5o cm^{-1} bleibt nach der CO-Adsorption bei höheren Temperaturen (bis 35o°C) unverändert, während die Bande bei 213o cm^{-1} sich zu höheren Frequenzen verschiebt (Spektren h, i, j und k).

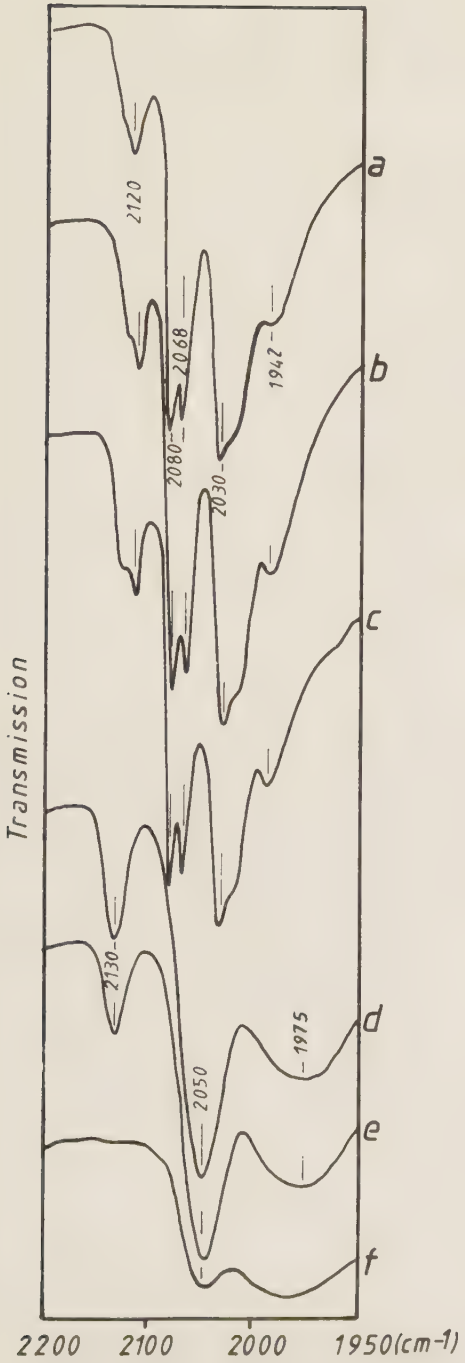


Abb. 5o: IR-Spektren während der thermischen Zersetzung von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ in Vakuum. a. Grundspektrum; b. 2 Std. bei RT evakuiert; c. 2 Std. bei 12o°C evakuiert; d. 2 Std. bei 21o°C evakuiert; e. 2 Std. bei 31o°C evakuiert; f.1 1/2 Std. bei 4oo°C evakuiert.

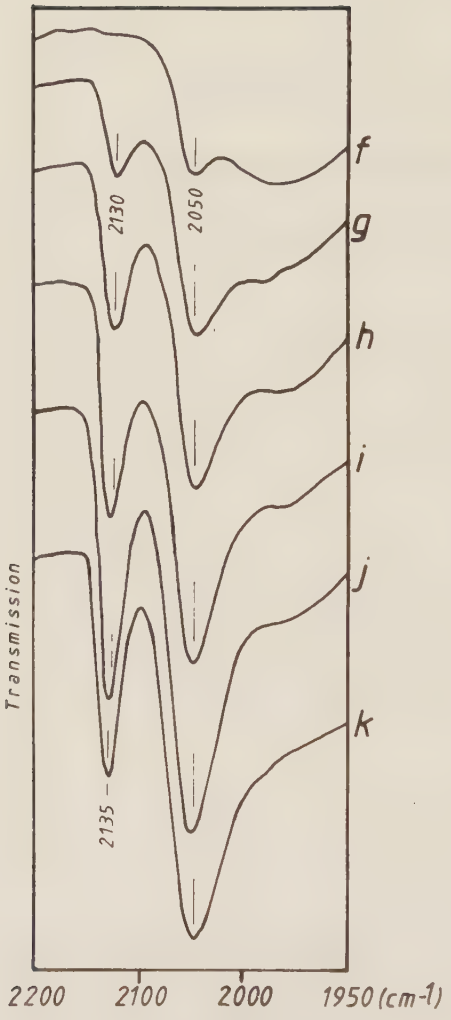


Abb. 51: CO-Behandlung von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ nach der thermischen Zersetzung in Vakuum. f. 1 1/2 Std. bei 4oo°C evakuiert; g. mit 3oo Torr CO 2 Std. bei RT behandelt; h. mit 3oo Torr CO 1 Std. bei 1oo°C behandelt; i. mit 3oo Torr 1 Std. bei 14o°C behandelt; j. mit 3oo Torr 3 Std. bei 24o°C behandelt; k. mit 3oo Torr 2 Std. bei 35o°C behandelt.

8.1.1.3 H_2-Behandlung (Abb. 52)

Nachdem die Probe bei 35o°C mit 3oo Torr CO behandelt wurde, wird die Stabilität der gebildeten Spezies in H_2-Atmosphäre untersucht.

Nach Behandlung mit H_2 bei RT und bei 1oo°C bleibt die Lage der Banden bei 2135 und 2o5o cm^{-1} unverändert aber weniger intensiv (Spektren l und m). Nach Behandlung mit H_2 bei 1oo°C erscheint eine Schulter bei 1975 cm^{-1}. Nach Behandlung mit H_2 bei 32o°C nimmt die Intensität der Banden beträchtlich ab (Spektrum o). Nach Behandlung mit H_2 bei 1oo°C tritt die Bande bei 1975 cm^{-1} auf. Nach der H_2-Behandlung bei 4oo°C ist keine CO-Bande zu sehen (Spektrum p). Nach der H_2-Behandlung wurde die Recarbonylierung nochmals versucht (Abb. 53).

Nach CO-Adsorption bei RT treten Banden bei 213o und 2o45 cm^{-1} auf (Spektrum q). Die CO-Behandlung bei 1oo°C verursacht keine Verschiebung der Banden, jedoch werden sie intensiver (Spektrum r). Die CO-Behandlung bei 2oo°C verursacht eine Verschiebung der Bandenlage zu höheren Frequenzen, d.h. 2135 und 2o5o cm^{-1} (Spektrum s). Nach der CO-Behandlung bei 43o°C werden die Banden weniger intensiv und ihre Lage ist etwas verschoben: 214o und 2o3o cm^{-1}.

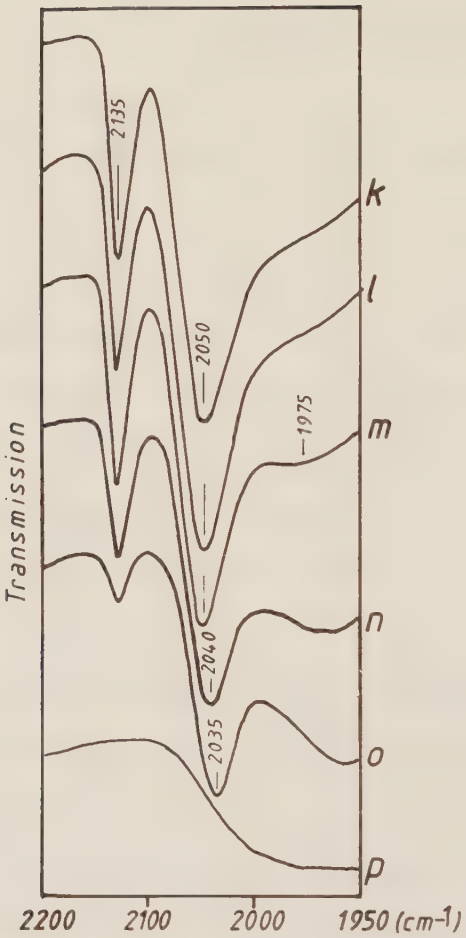


Abb. 52: H_2-Behandlung von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ nach der Recarbonylierung. k. mit 3oo Torr 2 Std. bei 35o°C behandelt; l. mit 76o Torr H_2 3 Std. bei RT behandelt; m. mit 76o Torr H_2 1 Std. bei 1oo°C behandelt; n. mit 76o Torr H_2 1 Std. bei 2oo°C behandelt; o. mit 76o Torr H_2 1 Std. bei 32o°C behandelt; p. mit 76o Torr H_2 3 Std. bei 4oo°C behandelt.

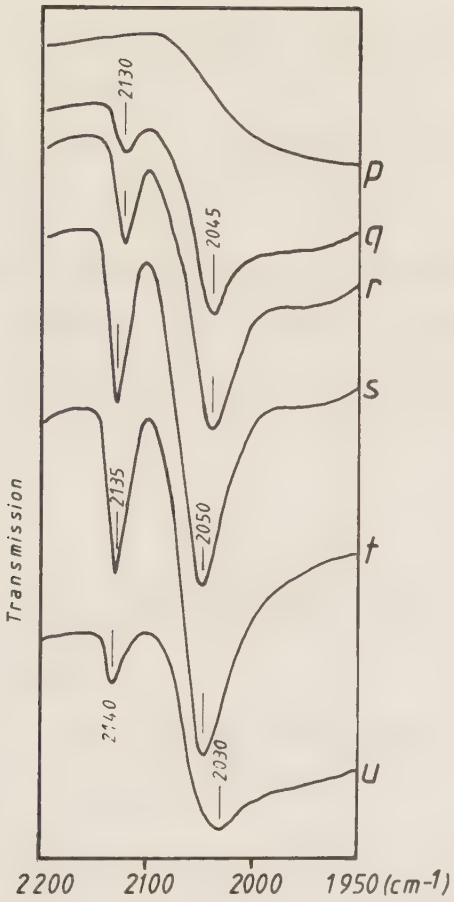
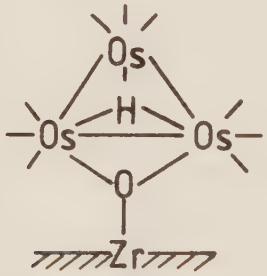


Abb. 53: CO-Behandlung von $Os_2(CO)_{12}/ZrO_2$ nach der H_2-Behandlung. p. mit 760 Torr H_2 3 Std. bei 400°C behandelt; q. mit 500 Torr CO 2 Std. bei RT behandelt; r. mit 500 Torr CO 2 Std. bei 100°C behandelt; s. mit 500 Torr CO 2 Std. bei 200°C behandelt; t. mit 500 Torr CO 2 Std. bei 300°C behandelt; u. mit 500 Torr CO 4 Std. bei 400°C behandelt.

8.1.2 Diskussion der Ergebnisse

Wenn man das Grundspektrum von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ mit dem Grundspektrum von $Os_3(CO)_{12}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ vergleicht, findet man eine Ähnlichkeit, d.h. das Osmiumclustergerüst bleibt intakt auf der ZrO_2-Oberfläche nach der Imprägnierung. Eine ähnliche Struktur wie für $Os_3(CO)_{12}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ kann man für $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ vorschlagen, wobei das Os-Clustergerüst durch eine Sauerstoffbrücke an der Oberfläche gebunden ist.



Struktur IV

Die Stabilität gegenüber der thermischen Zersetzung in Vakuum ist höher als diejenige des Clusters auf $\gamma\text{-}Al_2O_3$ oder auf SiO_2. Trotzdem führt die thermische Zersetzung in Vakuum bei Temperaturen höher als 120°C zum Abbau der Ausgangsstruktur; es entstehen mononukleare Os(II)Carbonylkomplexe. Eine Behandlung der Probe nach der thermischen Behandlung mit CO führt nicht zum Ausgangsspektrum. Die mononuklearen Osmiumspezies sind ziemlich stabil in H_2-Atmosphäre, erst bei Temperaturen höher als 320°C sind deutliche Änderungen zu sehen.

Die Behandlung mit H_2 ändert nicht die Struktur der vorliegenden mononuklearen Spezies, weil die CO-Adsorption nach der H_2-Behandlung ähnliche Banden verursacht wie die Banden bei der CO-Adsorption nach der thermischen Zersetzung.

8.2 TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2 und CO. Aktivität und Selektivität für die CO-Hydrierung

8.2.1 Experimentelle Ergebnisse

8.2.1.1 TPDE in He

Die Abb. 54 stellt die Entwicklung der Zersetzungsprodukte während der TPDE in He dar. Die folgenden Bereiche sind im TPDE-Profil zu erkennen:

Bereich I: RT bis 2oo°C. In diesem Bereich kann man ein CO-Maximum bei ca. 14o°C und den Beginn der CO_2- und CH_4-Entwicklung beobachten.

Bereich II: 2oo bis 3oo°C. In diesem Bereich sind CO- und H_2-Maxima bei ca. 24o°C zu erkennen, ebenfalls die CH_4- und CO_2-Bildung mit steigender Tendenz.

Bereich III: 3oo bis 5oo°C. In diesem Bereich erreicht die CO_2-Entwicklung ein Maximum bei ca. 36o°C. Ebenfalls liegen in diesem Bereich CO- und CH_4-Maxima bei ca. 36o°C und die H_2-Entwicklung steigt, sie erreicht bei ca. 45o°C ein weiteres Maximum.

H_2O wurde in dem ganzen Temperaturbereich nicht beobachtet.

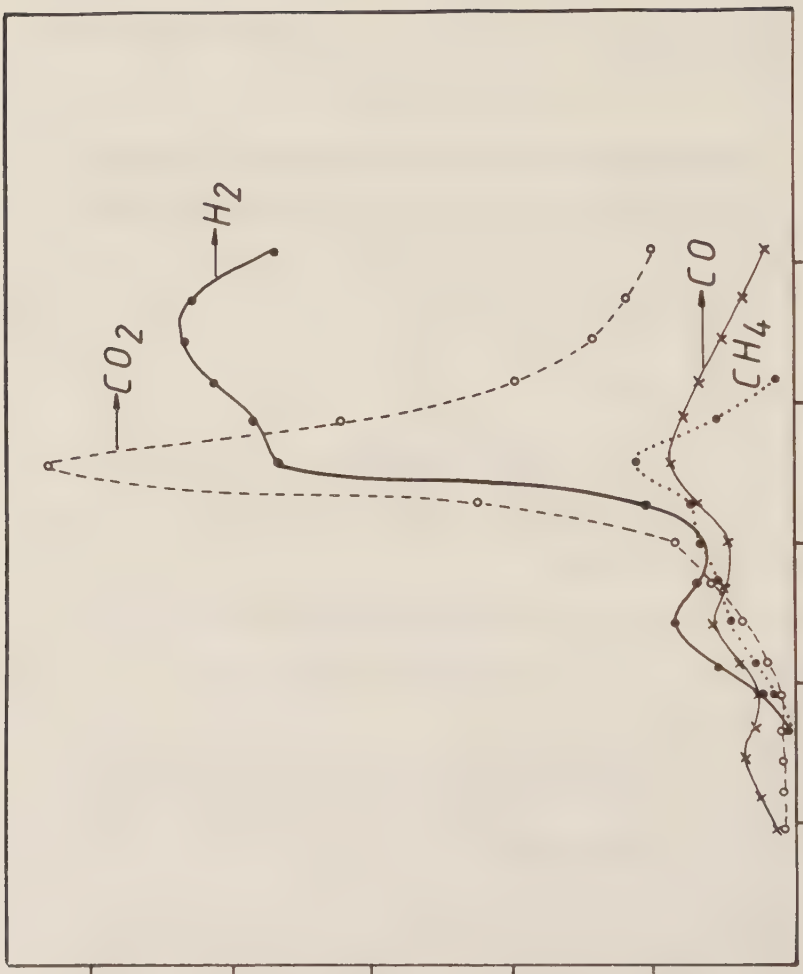


Abb. 54: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ in He

8.2.1.2 Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur - TPR

Die Abb. 55 zeigt das Reaktionsprofil. Als Reaktionsprodukte entstehen CH_4, CO_2 und H_2O. Eine frühe CO_2-Entwicklung bei ca. 3o°C kann man erkennen. Die CH_4-Bildung beginnt bei ca. 26o°C und erreicht ein Maximum bei ca. 39o°C. H_2O bildet sich ab ca. 83°C und bei ca. 26o°C beginnt seine Entwicklung zu steigen.

8.2.1.3 CO-Adsorption und nachfolgendes H_2-Angebot bei 3o3°C

Während der CO-Strömung, 6o Minuten lang, wurde CO_2 nachgewiesen. Während der H_2-Strömung, 4o Minuten lang, wurde kein CH_4-Peak beobachtet.

8.2.1.4 Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Die Aktivität des Katalysators für die ($CO+H_2$)-Reaktion wurde unter isothermen Standardbedingungen untersucht. Die gewählten Temperaturen waren 31o, 347 und 368°C. Bei 31o°C wurden CH_4, CO_2, C_2H_4 und H_2O beobachtet, C_2H_6 wurde nur während der ersten 1o Minuten beobachtet. Die gebildete C_2H_4-Menge bleibt während der Versuchsdauer unverändert. Bei 347°C entstehen CH_4, CO_2, C_2H_6, C_2H_4 und H_2O. Es ist zu bemerken, daß die C_2H_4-Menge bei dieser Temperatur kleiner als bei der niedrigeren

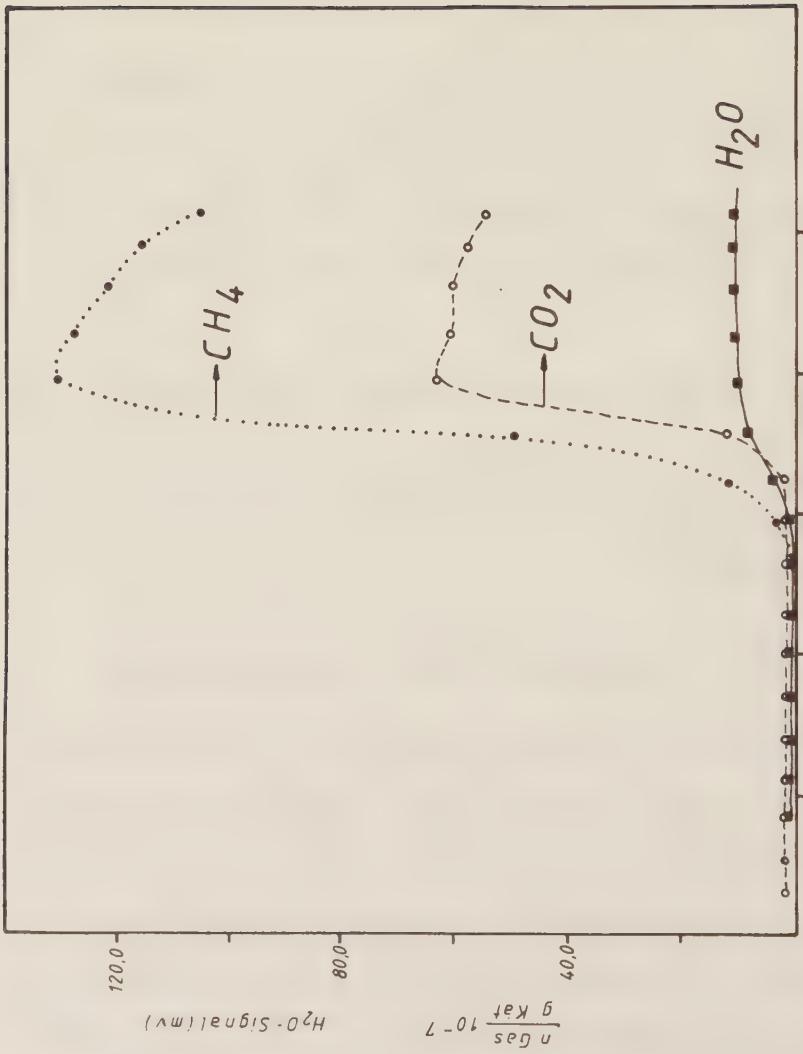


Abb. 55: TPR von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$

Temperatur ist. Bei 368°C entstehen CH_4, CO_2, H_2O und C_2H_6. Bei dieser Temperatur wurde C_2H_4 nicht gebildet.
Die Tabelle 17 zeigt den Temperatureffekt auf die Produktverteilung.

Tabelle 17: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in He*

				Produkt-Verteilung(%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW}(%)	$F_{olef.}$(%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
31o	1.3	8o.9	36.4	51.5	29.4	-
347	3.4	88.8	2.5	64.2	2.2	22.3
368	6.8	86.1	-	77.8	-	8.3

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 31o°C nach 4o-minütiger, bei 347 und 368°C nach 6o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

8.2.1.5 Blindversuch auf reinem ZrO_2

Auf reinem ZrO_2 wurde das gleiche Verfahren wie auf reinem γ-Al_2O_3 angewendet und die Ergebnisse waren ähnlich: Kein CH_4, C_2H_6, C_2H_4, nur ein kleines CO_2-Signal wurde nachgewiesen. Eine Farbänderung des ZrO_2 nach Beendigung des Versuchs wurde nicht beobachtet.

8.2.1.6 TPDE in H_2

Die Abb. 56 zeigt den Verlauf der Produktentwicklung während der temperaturprogrammierten Zersetzung in H_2. Die folgenden Bereiche sind zu erkennen:

Bereich I: RT bis 9o°C. In diesem Bereich ist nur eine CO_2-Entwicklung ab ca. 7o°C zu beobachten.

Bereich II: 9o bis 22o°C. In diesem Bereich beginnt die CO- und CH_4-Entwicklung. Die CO-Entwicklung erreicht ein Maximum bei ca. 17o°C.

Bereich III: 22o bis 5oo°C. In diesem Bereich liegen ein CO-Maximum bei ca. 24o°C und ein CH_4-Maximum bei ca. 26o°C, ebenfalls entwickelt sich H_2O. Ab 24o°C wurde kein CO_2 mehr gebildet.

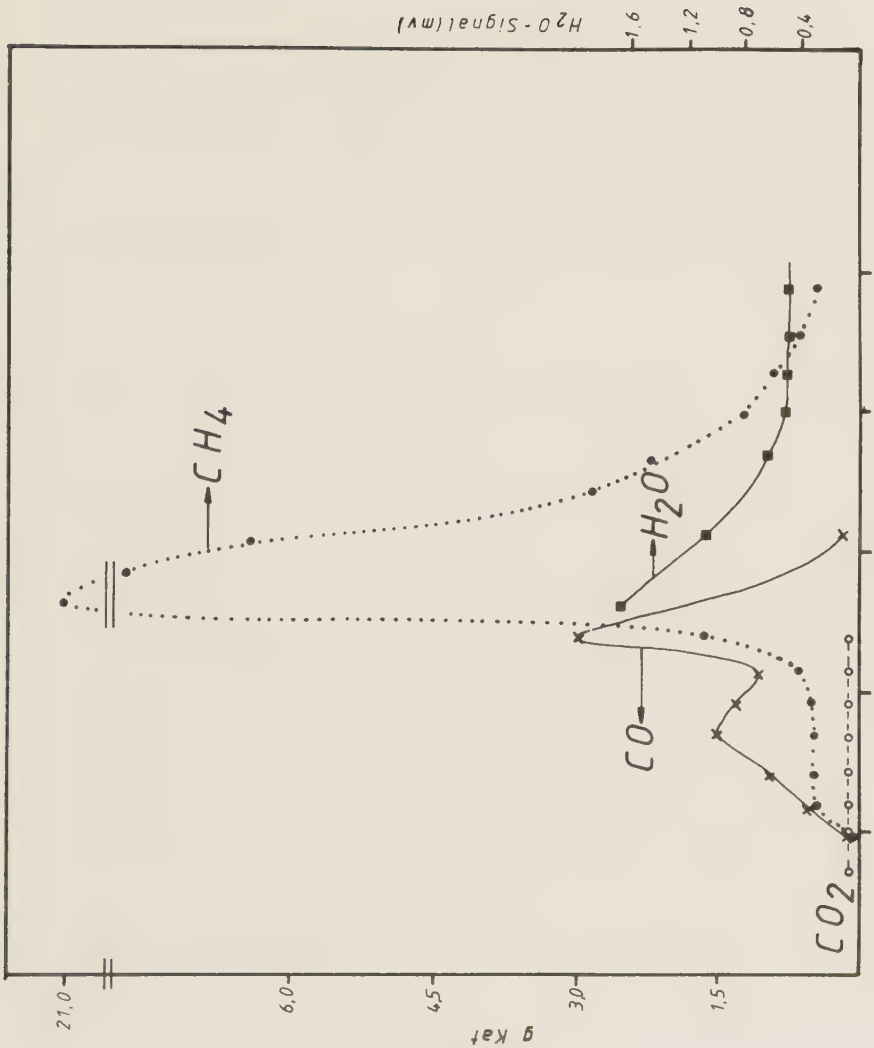


Abb. 56: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ in H_2.

8.2.1.7 $(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Die CO-Hydrierung unter isothermen Bedingungen wurde bei 31o, 328 und 354°C untersucht. Bei 31o und 328°C entstehen CH_4, CO_2, C_2H_4, C_2H_6 und H_2O als Reaktionsprodukte. Bei 354°C bilden sich CH_4, CO_2, H_2O und nur C_2H_6.
Die Tabelle 18 zeigt den Temperatureffekt auf die Produktverteilung.

Tabelle 18: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in H_2*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
31o	1.5	85.3	25.o	37.3	21.3	26.7
328	2.5	9o.o	13.7	5o.o	12.3	27.7
354	7.7	86.4	-	71.6	-	14.8

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 31o°C nach 3o-minütiger -, bei 328 und 354°C nach 7o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

8.2.1.8 TPDE in CO

Die Abb. 57 zeigt die Produktentwicklung bei der temperaturprogrammierten Zersetzung in CO. Wie die Abbildung zeigt, bildet sich nur CO_2 im Temperaturbereich von 7o°C bis 5oo°C. Bei ca. 255°C wurde die Sublimation einer gelben Substanz an den Reaktorwänden beobachtet. Das IR-Spektrum der sublimierenden Substanz ist in Abb. 58 dargestellt.

8.2.1.9 H_2-Angebot nach der TPDE in CO

Als Ergebnisse des bei 3o5, 329 und 357°C des H_2-Angebotes nach der TPDE in CO wurde kein CH_4-Signal nachgewiesen.

8.2.1.1o ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in CO

Die ($CO+H_2$)-Reaktion wurde bei 3o5, 327 und 363°C nach der TPDE in CO untersucht. Als Reaktionsprodukte wurden nur CH_4, CO_2 und H_2O bei den drei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Die Tabelle 17 zeigt den Temperatureffekt auf die Produktverteilung.

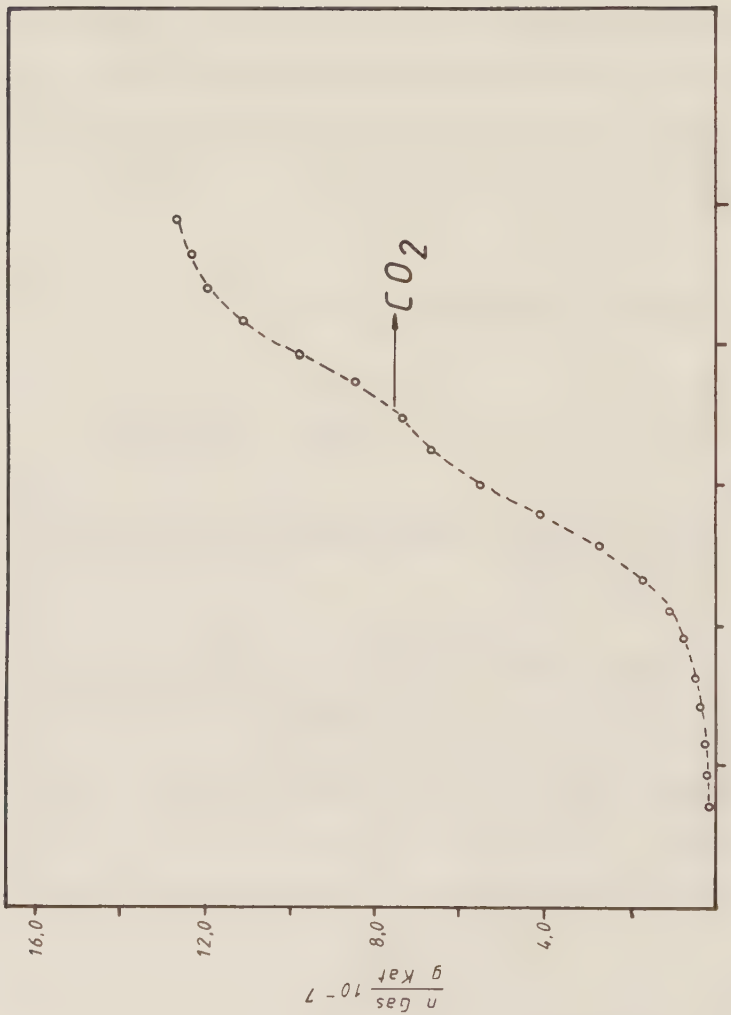


Abb. 57: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ in CO

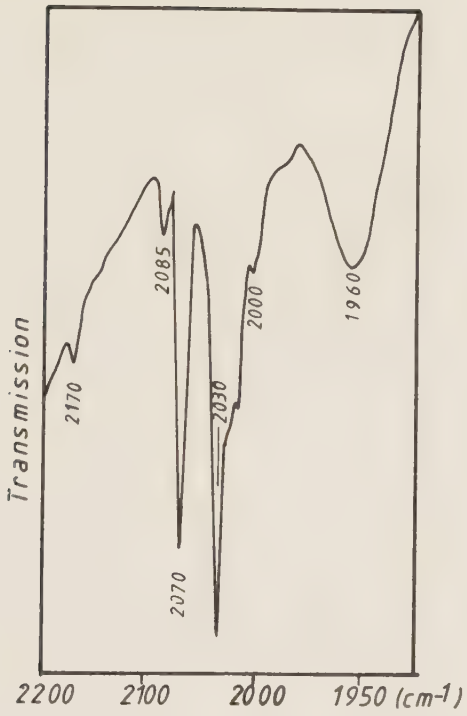


Abb. 58: IR-Spektrum der während der TPDE in CO von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ sublimierenden Substanz in CCl_4.

Tabelle 17: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in CO*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o5	o.4	56.5	-	56.5	-	-
327	o.8	74.5	-	74.5	-	-
363	3.5	86.6	-	86.6	-	-

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 3o5 und 327°C nach 3o-minütiger - und bei 363°C nach 6o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

Die IR-Spektren der drei verwendeten Proben nach ihrer Verwendung als Katalysatoren für die $(CO+H_2)$-Reaktion sind in Abb.59 dargestellt.

8.2.1.11 Elektronenmikroskopische Untersuchung (TEM)

Die drei Proben von $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ wurden nach ihrer Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion elektronenmikroskopisch untersucht. Teilchen oder Aggregate sind auf den TEM-Aufnahmen nicht erkennbar.

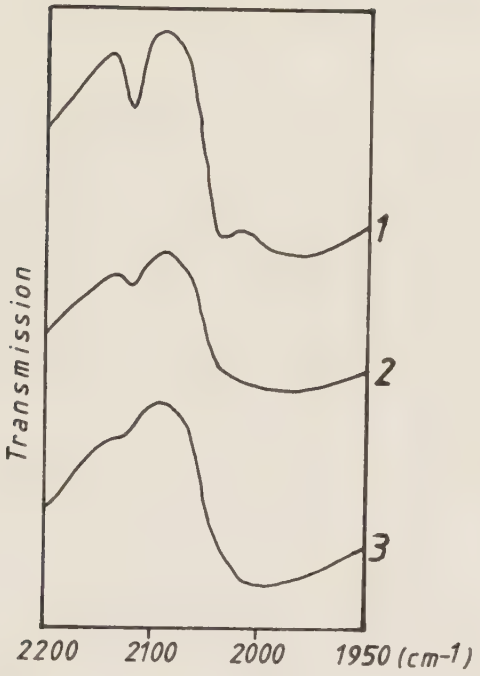


Abb. 59: IR-Spektren der verwendeten $Os_3(CO)_{12}/ZrO_2$ Proben.

1. Nach der Versuchsreihe in TPDE in He;
2. nach der Versuchsreihe TPDE in H_2
3. nach der Versuchsreihe in TPDE in CO

8.2.2 Diskussion der Ergebnisse

TPDE in He

Die Ergebnisse lassen die folgenden qualitativen Aussagen zu: In dem Bereich I findet die Disproportionierung der CO-Liganden statt (Gl. 2). Es findet auch eine CO-Entwicklung statt, die von der Decarbonylierung des $[HOs_3(CO)_{10}\text{-}OZr\equiv]$ stammt. Es besteht die Möglichkeit einer thermischen Dissoziation von CO-Liganden.
In dem Bereich II erfolgt die Redox-Reaktion zwischen dem nullwertigen Carbonyl-Komplex und den OH-Gruppen des Trägers (Gl.3). Die Hydrierung der CO-Liganden hat die CH_4-Bildung zur Folge (Gl. 4). Die starke Entwicklung von CO_2 im Bereich III und das Auftreten von H_2 im gesamten Temperaturbereich ab etwa 18o°C läßt auf einen Einfluß der Wassergasreaktion schließen.

TPR

Die frühe, wenn auch geringfügige, CO-Entwicklung stammt von der CO-Disproportionierung. Die gleichzeitige CH_4-, CO_2- und H_2O-Bildung stammen von der CO-Hydrierung (Schema V) ab.

TPDE in H_2

Die Disproportionierung der CO-Liganden findet ab 7o°C bis 24o°C statt. Die Hydrierung der CO-Liganden hat die, in den Bereichen II und III beobachtete CH_4-Bildung (Gl.4) zur Folge.

TPDE in CO

Während der Zersetzung in CO findet die CO-Disproportionierung statt (Gl. 2). Das IR-Spektrum der sublimierenden Substanz ist ähnlich den IR-Spektren der bei der TPR, TPDE in CO und TPDE in H_2 von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ sublimierenden Substanzen. Wie bei $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ scheint aufgrund des IR-Spektrums ein Gemisch verschiedener Os-Cluster vorzuliegen /9o,91/ (s. Abs. 5.3, S. 95 - 97). Die Beobachtung der sublimierten Substanz in Anwesenheit von CO zeigt einen Osmium-Verlust des Katalysators, was bedeutet, daß die Bindung von $Os_3(CO)_{12}$ auf ZrO_2 in CO-Atmosphäre nicht stabil ist.

Die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen

Wenn man die Tabellen 17, 18 und 19 vergleicht, findet man, daß die Aktivität des Katalysators nach der TPDE in H_2 größer ist als diejenige nach der TPDE in He. Jedoch ist die Aktivität des Katalysators nach der TPDE in CO kleiner als die nach der TPDE in H_2 und in He. Dies bedeutet, daß die aktiven Zentren des Katalysators nach der TPDE in CO durch CO oder C blockiert sind. Die Selektivität zu CH_4 ist am größten nach der TPDE in CO.

9. Untersuchung am $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$-Katalysator

9.1 IR-Untersuchung (im geschlossenen System)

9.1.1 Experimentelle Ergebnisse

9.1.1.1 Thermische Zersetzung in Vakuum

Die Abb. 6o zeigt die Entwicklung der Carbonylschwingungsspektren während der thermischen Behandlung.
Das Spektrum a entspricht dem Grundspektrum. Nach Evakuierung bei 6o°C bleibt die Lage der Banden bei 211o, 2o3o und 195o cm^{-1} unverändert (Spektrum c). Die Evakuierung bei 3oo°C verursacht eine Verschiebung der Banden zu niedrigeren Frequenzen. Nach Evakuierung bei 36o°C verschwindet die Bande bei 21oo cm^{-1}. Nach Evakuierung bei 41o°C ist keine CO-Bande zu sehen.

9.1.1.2 CO-Adsorption nach der thermischen Zersetzung (Abb. 61)

Die Behandlung mit CO bei RT nach Evakuierung bei 41o°C verursacht zwei intensive Banden bei 211o und 2o2o cm^{-1} und eine Schulter bei ca. 1925 cm^{-1}. Die CO-Behandlung bei 12o°C verursacht eine Zunahme der Intensität der Bande bei 195o cm^{-1} und zusätzlich eine Abnahme der Bande bei 211o cm^{-1}. Nach CO-Behandlung bei 26o°C treten nur die Banden bei 2o1o und 1935 cm^{-1} auf, während nach CO-Behandlung bei 34o°C Banden bei 21oo, 2o1o und 195o cm^{-1} erscheinen.

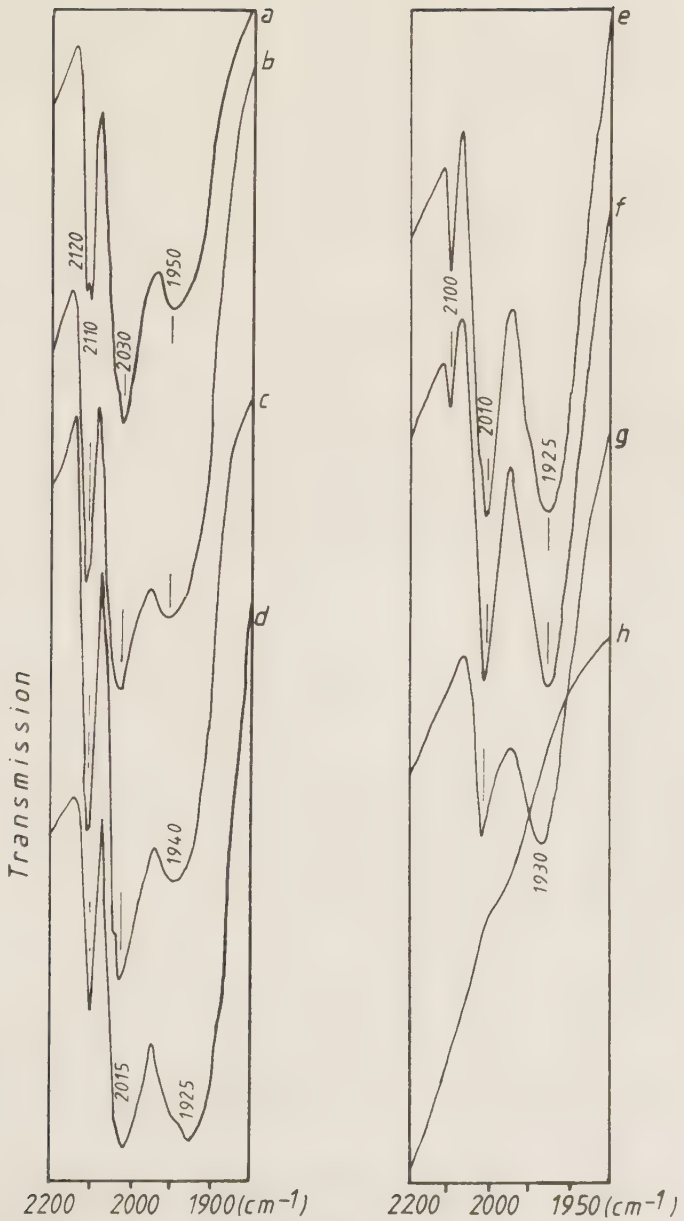


Abb. 6o: IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ für die Zersetzung in Vakuum. a. Grundspektrum; b. 2 Std. bei RT evakuiert; c. 1 Std. bei 6o°C evakuiert; d. o.5 Std. bei 16o°C evakuiert; e. 15 Std. bei 26o°C evakuiert; f. 1 Std. bei 3oo°C evakuiert; g. 1 Std. bei 36o°C evakuiert; h. 2 Std. bei 41o°C evakuiert.

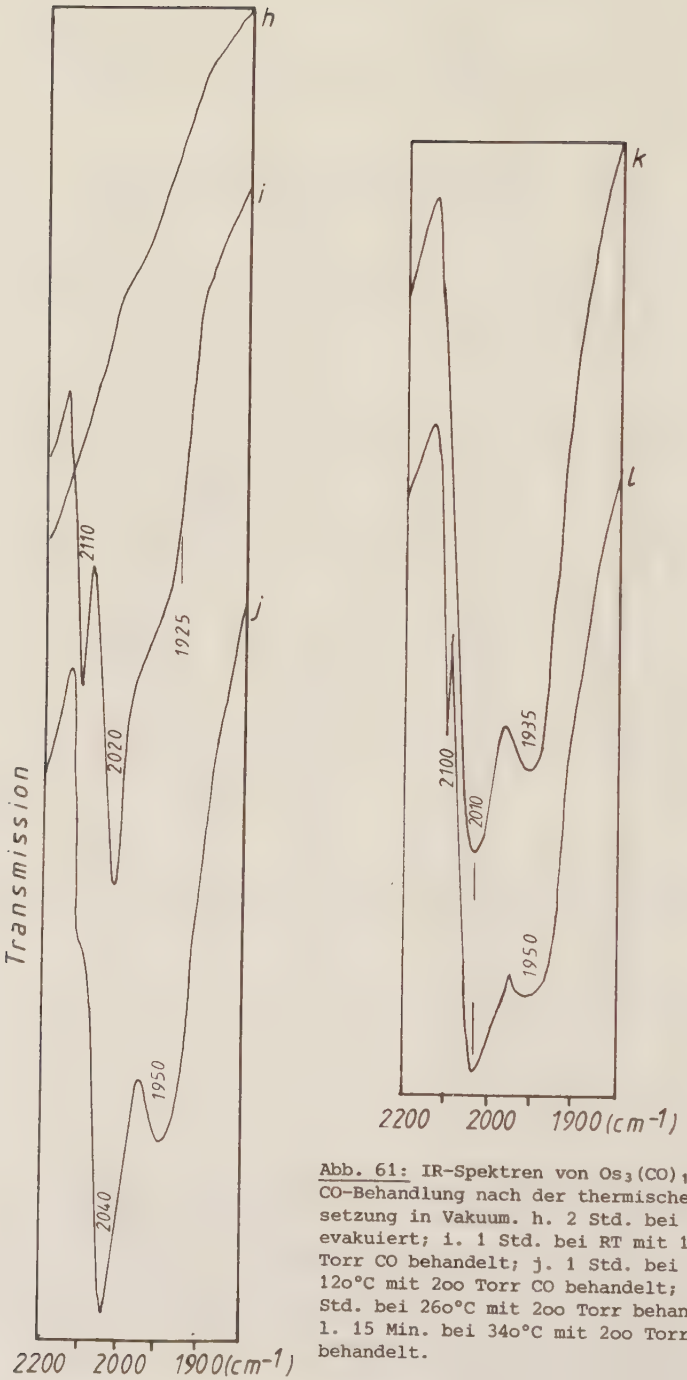


Abb. 61: IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$. CO-Behandlung nach der thermischen Zersetzung in Vakuum. h. 2 Std. bei 41o°C evakuiert; i. 1 Std. bei RT mit 1oo Torr CO behandelt; j. 1 Std. bei 12o°C mit 2oo Torr CO behandelt; k. 1 Std. bei 26o°C mit 2oo Torr behandelt; l. 15 Min. bei 34o°C mit 2oo Torr CO behandelt.

9.1.1.3 H_2-Adsorption nach der CO-Behandlung (Abb. 62)

Nach CO-Behandlung bei 34o°C wurde mit derselben Probe die H_2-Adsorption durchgeführt. Nach H_2-Adsorption bei 34o°C ist keine CO-Bande mehr zu sehen.

9.1.1.4 CO-Adsorption nach dem Erhitzen in H_2 (Abb. 63)

Eine erneute Recarbonylierung bei RT verursacht eine breite Bande bei 2o2o cm^{-1} und eine Schulter bei 1925 cm^{-1}. Nachdem die Probe mit CO bei 2oo°C behandelt wurde, erscheint eine neue Bande bei 2o6o cm^{-1}.

9.1.2 Diskussion der Ergebnisse

Wie das Grundspektrum zeigt, erfolgt nach der Imprägnierung ein völliger Abbau des Clustergerüstes auf dem ThO_2-Träger und auf der Oberfläche liegen die entsprechenden heterogenisierten Di- und Tricarbonylkomplexe vor. Die Lage der Banden (212o, 211o, 2o3o und 195o cm^{-1}) legt nahe, daß ein Gemisch von $Os(CO)_3(OTh\equiv)_2$ und $Os(CO)_2(OTh\equiv)_2$ vorliegt, wobei die Os-Atome oxidiert sind /29, 72, 73/. Die CO-Behandlung bei RT nach einer völligen Decarbonylierung führt zur Bildung von mononuklearen Osmiumcarbonylspezies. Die mononuklearen Spezies sind ziemlich stabil in H_2-Atmosphäre, erst nach der H_2-Behandlung bei 34o°C verschwinden alle CO-Banden.
Eine erneute Recarbonylierung nach der H_2-Behandlung führt zur Bildung einer breiten Bande, die auf Metallaggreation hindeutet.

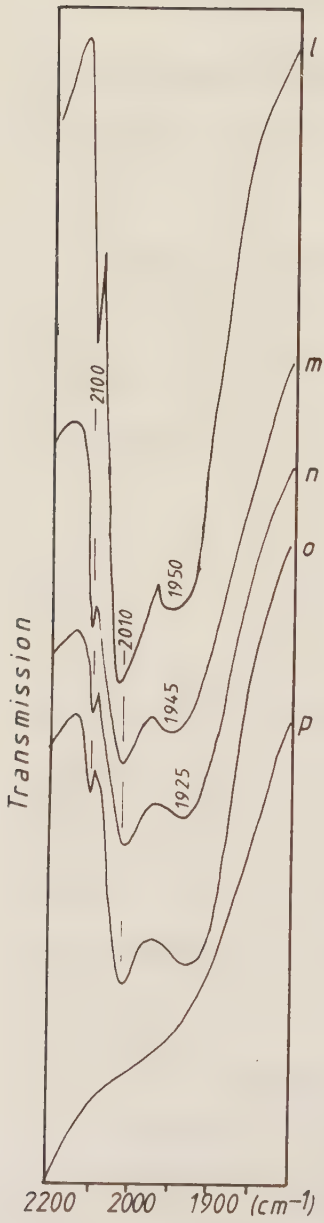


Abb. 62: IR-Spektrum von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2,H_2$-Adsorption nach der Recarbonylierung. l. 15 Min. bei 34o°C mit 2oo Torr CO behandelt; m. 2 Std. bei RT mit 2oo Torr H_2 behandelt; n. 1 Std. bei 8o°C mit 2oo Torr H_2 behandelt; o. o.25 Std. bei 22o°C mit 2oo Torr H_2 behandelt; p. o.25 Std. bei 34o°C mit 2oo Torr H_2 behandelt.

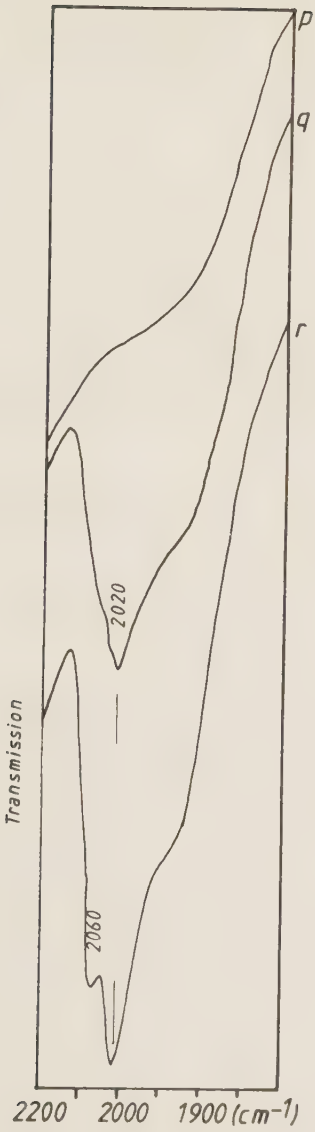


Abb. 63: IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$. CO-Behandlung nach der H_2-Adsorption. p. o.25 Std. bei 34o°C mit 2oo Torr H_2 behandelt; q. 1 Std. bei RT mit 2oo Torr CO behandelt; r. 1 Std. bei 2oo°C mit 2oo Torr CO behandelt.

9.2 TPDE des Katalysators in strömendem He, H_2 und CO. Aktivität und Selektivität für die CO-Hydrierung

9.2.1 Experimentelle Ergebnisse

9.2.1.1 TPDE in He

Die Abb. 64 zeigt die Gasentwicklung während der temperaturprogrammierten Zersetzung in He. Als Zersetzungsprodukte wurden CO, CO_2, CH_4 und H_2 nachgewiesen. Die folgenden Bereiche sind zu erkennen:

Bereich I: RT bis 230°C. In diesem Bereich liegen ein CO-Maximum bei ca. 190°C und ein H_2-Maximum bei ca. 225°C. Außerdem beginnt die CH_4-Bildung bei ca. 140°C und die CO_2-Bildung bei ca. 170°C.

Bereich II: 230°C bis 380°C. In diesem Bereich liegen ein H_2-Maximum bei ca. 300°C (das stärkste der H_2-Maxima), ein CO_2-Maximum bei ca. 340°C, ein CH_4-Maximum bei ca. 330°C und ein CO-Maximum (das schwächste der CO-Maxima) bei ca. 320°C.

Bereich III: 380 bis 500°C. In diesem Bereich liegen das stärkste CO_2-Maximum bei ca. 470°C, ein H_2-Maximum bei ca. 420°C und ein CO-Maximum bei ca. 440°C. H_2O wurde in dem ganzen Temperaturbereich nicht beobachtet.

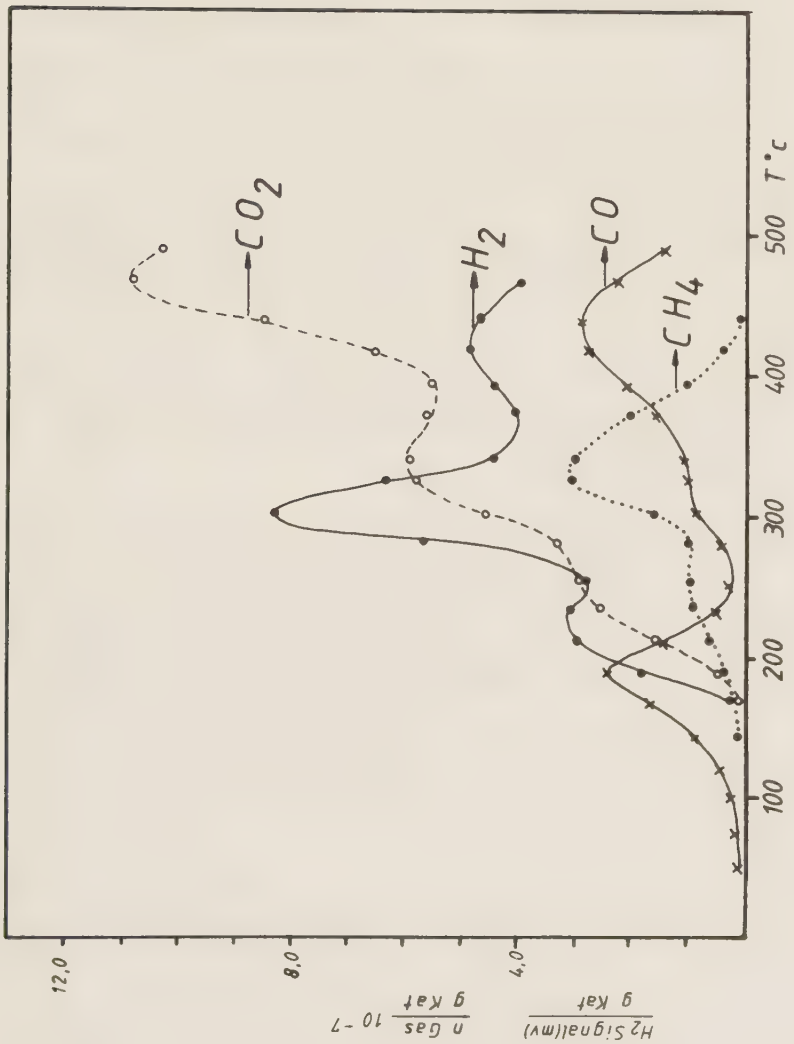


Abb. 64: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ in He

9.2.1.2 Untersuchung der katalytischen Aktivität bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur TPR

Die Abb. 65 zeigt das Reaktionsprofil. Es wurden CH_4, CO_2 und H_2O als Reaktionsprodukte gebildet. Die CO_2-Bildung beginnt bei ca. 12o°C und erreicht ein Maximum bei ca. 4oo°C. Die CH_4-Bildung beginnt bei ca. 24o°C und erreicht ein Maximum bei ca. 4oo°C. Die H_2O-Entwicklung beginnt bei ca. 33o°C, also später als die CH_4-Bildung.

9.2.1.3 ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in He

Bei zwei Temperaturen, 3o8.5 und 347.5°C wurde die Aktivität des Katalysators unter isothermen Bedingungen untersucht. Bei 3o8.5°C wurden CH_4, CO_2, C_2H_6 und H_2O als Reaktionsprodukte beobachtet. Bei 347,5°C wurden nur CH_4, CO_2 und H_2O nachgewiesen. Die H_2O-Entwicklung bei der höchsten Temperatur war sehr stark. Deshalb wurde die Aktivität bei Temperaturen über 347.5°C nicht untersucht.

Die Tabelle 22 zeigt den Temperatureffekt auf die Produktverteilung.

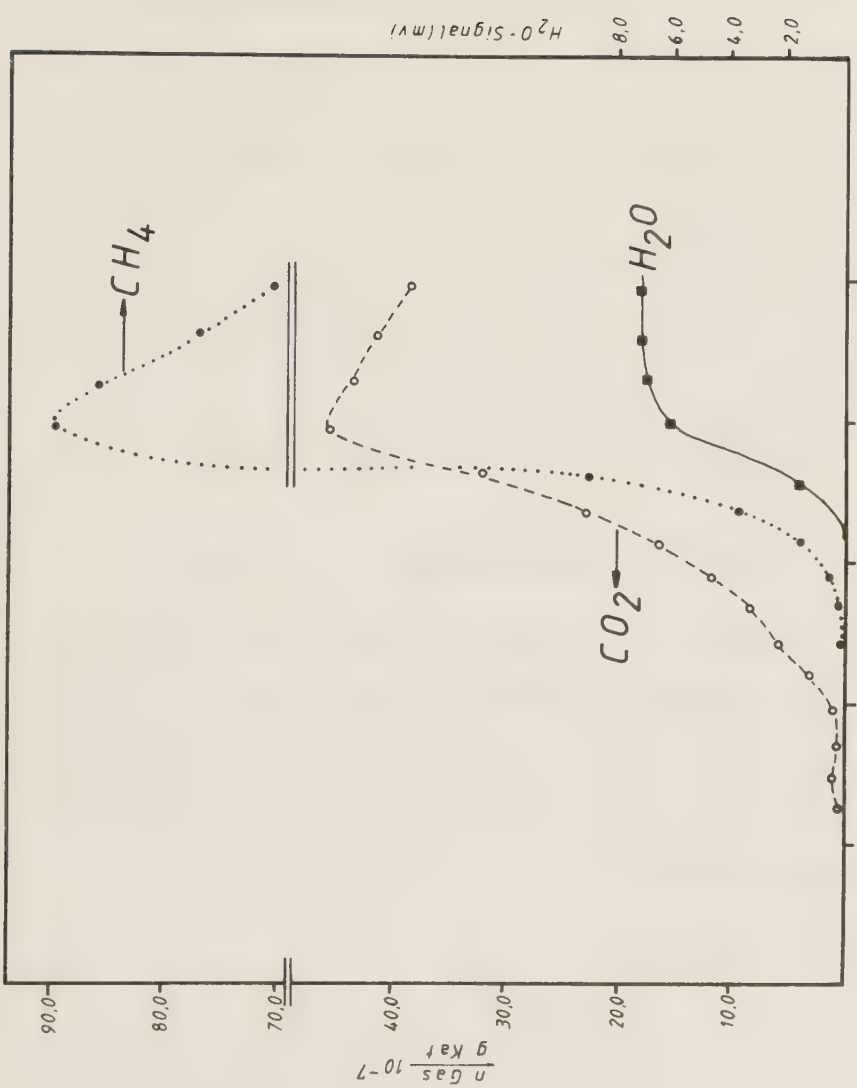


Abb. 65: TPR von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$

Tabelle 22: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in He*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o8	88.7	64.3	-	62.7	-	1.6
347	98.1	7o.9	-	7o.9	-	-

*Die Aktivität des Katalysators war noch nicht stabil unter diesen Bedingungen. Die Ergebnisse wurden bei den zwei Temperaturen nach 4o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

9.2.1.4 Blindversuch auf reinem ThO_2

Mit reinem ThO_2 wurde dasselbe Verfahren wie mit Al_2O_3 durchgeführt. Bei den drei gewählten Temperaturen, 312, 334 und 36o°C wurden keine CH_4, C_2H_6 und C_2H_4-Signale beobachtet, nur ein CO_2-Signal, dessen Höhe mit der Temperatur zunimmt. Eine Farbänderung des ThO_2 wurde nach Beendigung des Versuchs nicht beobachtet.

9.2.1.5 TPDE in H_2

Die Abb. 66 zeigt die Produktentwicklung während der temperaturprogrammierten Zersetzung in H_2. Die folgenden Bereiche sind in der Abbildung zu erkennen:

Bereich I: RT bis 2oo°C. In diesem Temperaturbereich liegt ein CO-Maximum bei ca. 18o°C, außerdem beginnen CO_2- und CH_4-Entwicklung.

Bereich II: 2oo bis 27o°C. In diesem Bereich liegen ein kleines CH_4-Maximum bei ca. 23o°C, ein CO_2-Maximum bei ca. 25o°C und ein CO-Maximum bei ca. 26o°C.

Bereich III: 27o bis 5oo°C. In diesem Bereich erreicht die CH_4-Bildung ein Maximum bei ca. 3oo°C, außerdem wurde H_2O-Entwicklung in dem ganzen Temperaturbereich beobachtet.

9.2.1.6 ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in H_2

Die CO-Hydrierung unter isothermen Bedingungen wurde bei 316, 344 und 373°C untersucht. Bei den drei verschiedenen Temperaturen war die gebildete CO_2-Menge größer als die gebildete Menge an Kohlenwasserstoffen. Bei 316°C wurden außer CO_2 auch CH_4, C_2H_4, H_2O und während der ersten 1o Min. C_2H_6 als Reaktionsprodukte beobachtet. Die gebildete CH_4-Menge nimmt mit der Reaktionszeit rasch ab. Bei 344°C wurden CO_2, CH_4, C_2H_4, H_2O und am Anfang C_2H_6 beobachtet. Bei 373°C wurden CO_2, CH_4, C_2H_4, H_2O und C_2H_6 während der gesamten Reaktionszeit beobachtet.

Die Tabelle 23 zeigt den Temperatureffekt auf die Produktverteilung.

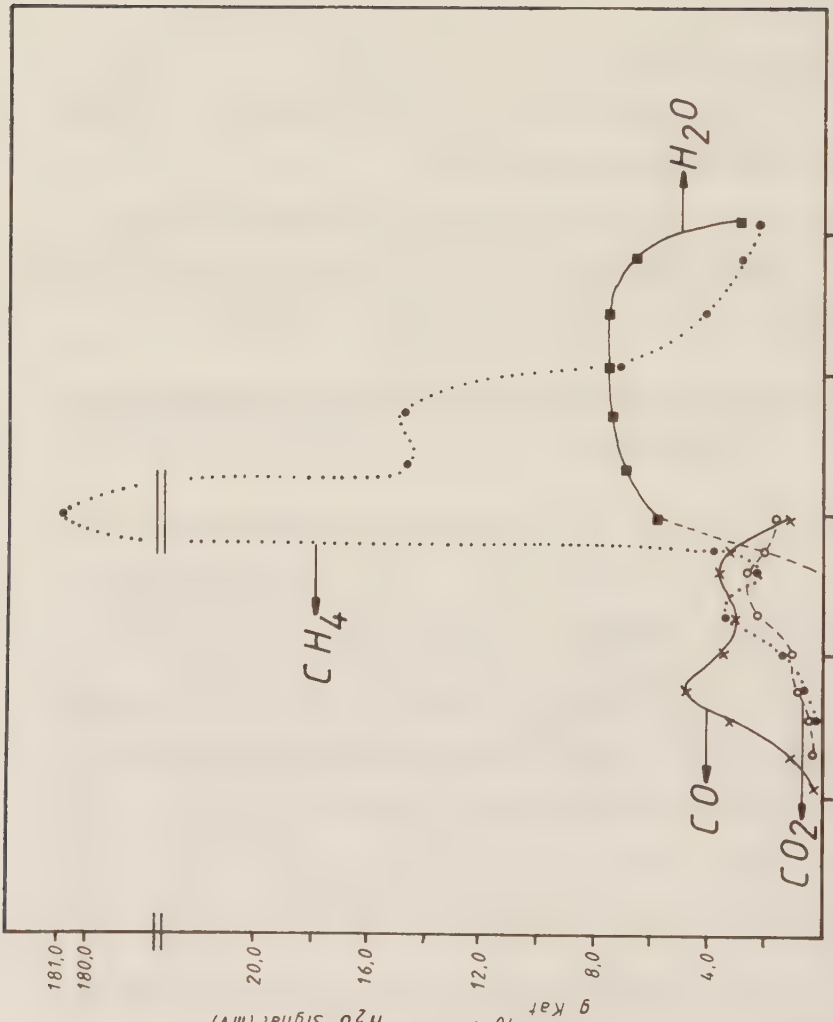


Abb. 66: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ in H_2

Tabelle 23: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in H_2*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
316	11.6	1o.7	55.2	1o.7	13.2	-
344	11.4	35.3	44.4	19.6	15.7	-
373	14.4	43.1	23.4	28.1	1o.1	4.9

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 316°C nach 3o-minütiger-, bei 344°C nach 4o-minütiger- und bei 373°C nach 5o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

9.2.1.7 TPDE in CO

Die temperaturprogrammierte Zersetzung in strömendem CO ist in Abb. 67 dargestellt. Zwei CO_2-Maxima bei ca. 24o und 46o°C sind zu erkennen. Eine geringe CH_4-Bildung beginnt bei ca. 42o°C.

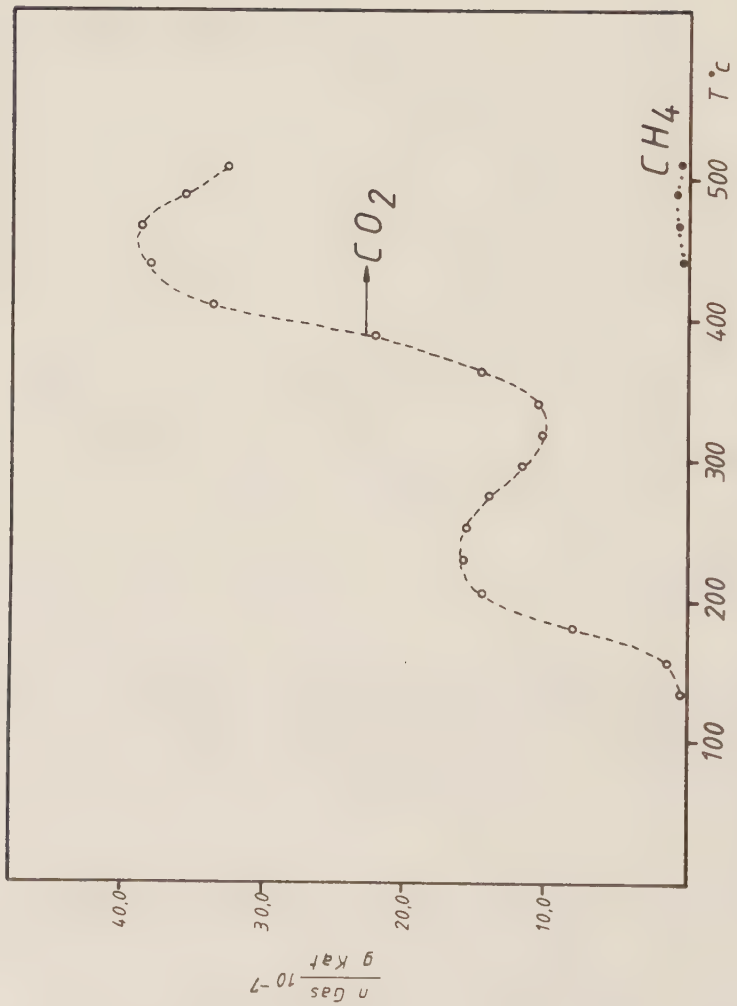


Abb. 67: TPDE von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ in CO

9.2.1.8 H_2-Angebot nach der TPDE in CO bei 31o°C

Bei 31o°C wurde als Ergebnis des H_2-Angebotes innerhalb von 6o Minuten CH_4 gebildet. Die Abb. 68 zeigt die Ergebnisse des Versuches.

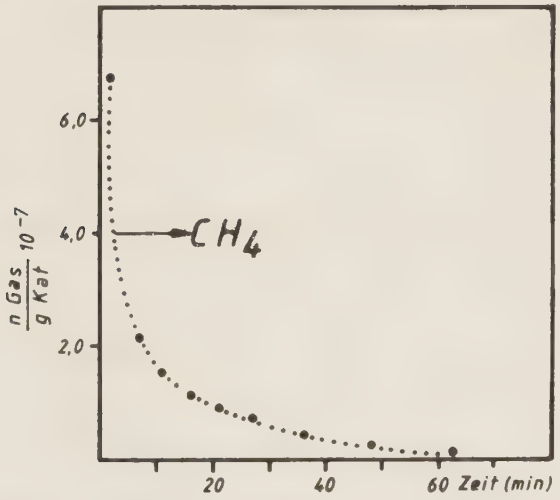


Abb. 68: H_2-Angebot bei 31o°C nach TPDE in CO.[$Os_3(CO)_{12}/ThO_2$]

9.2.1.9 ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in CO

Die CO-Hydrierung unter isothermen Bedingungen nach TPDE in CO wurde bei 3o9, 344 und 358°C untersucht. Ähnlich wie bei der ($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in H_2 war die gebildete CO_2-Menge bei den drei verschiedenen Temperaturen größer als die gebildete Menge an anderen Reaktionsprodukten.

Bei 309 und 344°C wurden außer CO_2, CH_4, C_2H_4, H_2O und am Anfang C_2H_6 beobachtet. Bei 358°C wurden CO_2, CH_4, C_2H_4, H_2O und C_2H_6 innerhalb des ganzen Temperaturbereichs beobachtet. Der Temperatureffekt auf die Produktverteilung ist in Tabelle 24 wiedergegeben.

Tabelle 24: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in CO*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW}(%)	$F_{olef.}$(%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
309	10.4	25.4	49.0	13.0	12.4	-
344	9.2	28.6	50.0	14.3	14.3	-
358	11.4	38.3	29.7	21.1	11.4	5.8

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei den drei Temperaturen nach 40-minütiger Reaktionszeit berechnet.

Die IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ nach der Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in He, in CO und H_2 sind in Abb. 69 dargestellt.

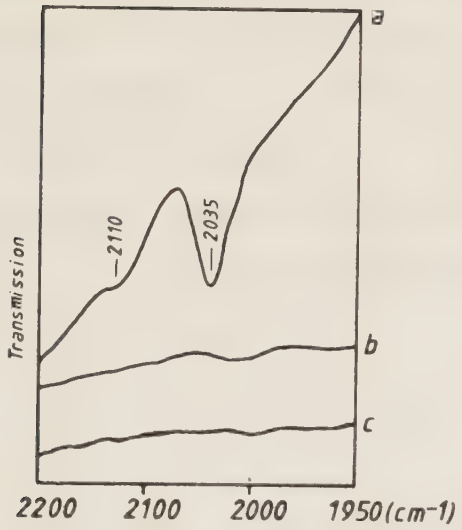


Abb. 69: IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ nach ihrer Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion; a. nach TPDE in He; b. nach TPDE in H_2; c. nach TPDE in CO

9.2.2 Diskussion der Ergebnisse

TPDE in He

Die Hydrierung der CO-Liganden hat die CH_4-Bildung zur Folge. Die Entwicklung von CO_2 und das Auftreten von H_2 bei drei verschiedenen Temperaturen während der Zersetzung, läßt auf einen Einfluß der Wassergasreaktion schließen. Eine mögliche Erklärung für das im Vergleich zu H_2 spätere Auftreten von CO_2

ist, daß das durch die WGSR gebildete CO_2 zuerst als Karbonat am Träger adsorbiert wird und dann bei höherer Temperatur desorbiert wird. Jedoch besteht die Möglichkeit, daß die starke CO_2-Entwicklung bei höherer Temperatur (47o°C) zum Teil auf Desorption von CO_2 zurückzuführen ist, das nach der Vorbehandlung noch an der Trägeroberfläche in Form von Oberflächenkarbonaten gebunden war.

TPR

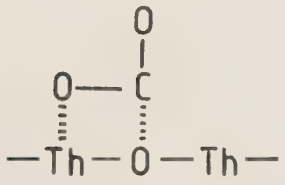
Die frühe CO_2-Entwicklung stammt von der Disproportionierung (Gl. 2) ab. Die gleichzeitige CH_4-, CO_2- und H_2O-Entwicklung stammt von der CO-Hydrierung (Schema V) ab.

TPDE in H_2

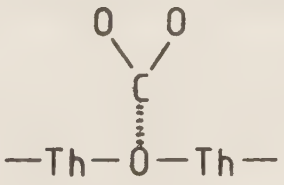
Bei der Zersetzung in H_2 findet eine sehr starke CH_4-Entwicklung statt. Die zu erwartende CH_4-Menge wäre $4x1o^{-4}$ mol, wenn das gebildete CH_4 nur von CO des getragenen Clusters stammt. Die experimentell ermittelte CH_4-Menge ist $7 \times 1o^{-4}$ mol. Das deutet darauf hin, daß CH_4 auf mehrere Arten gebildet wird.

1. Die Hydrierung von CO-Liganden.
2. Auf dem Träger als Karbonat adsorbiertes CO_2 kann durch den Wasserstoff zu CO reduziert werden (Wassergasgleichgewicht!). Die starke Wasserentwicklung ab 3oo°C unterstützt diese Annahme. Nach Coudurier et al. ist CO auf der Oberfläche als Formiat vorhanden.

Die Hydrierung dieses Formiats führt exklusiv zur Methan-Bildung /112/. Thoriumoxid wurde bei der CO-Hydrierung als Promotor für die Fischer-Tropsch-Katalysatoren /113,114/ verwendet. Bei der CO_2-Hydrierung wurde auch ThO_2 als Promotor für Nickelkatalysatoren benutzt /115/.
IR-Untersuchungen der CO_2-Adsorption auf ThO_2 zeigten, daß das chemisorbierte CO_2 in zwei verschiedenen Formen vorhanden ist /116/ nämlich als einzähnige und zweizähnige Karbonate, deren Stabilitäten sich stark unterscheiden. Das zweizähnig gebundene CO_2 kann durch Evakuierung bei RT entfernt werden, während das einzähnige erst durch Erhitzen in Vakuum bei 5oo°C entfernt werden kann.



(zweizähnig)



(einzähnig)

3. Kontamination des Trägers mit Kohlenwasserstoffen, die dann mit H_2 zu Methan hydriert werden.

TPDE in CO

Während der Zersetzung in CO-Atmosphäre findet im gesamten Temperaturbereich CO-Disproportionierung statt (Gl. 2). Die bei höherer Temperatur gebildete CH_4-Menge kann man folgendermaßen erklären:

$$2C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + CH_4 \qquad \text{(Gl. 14)}$$

Rabo /117/ hat festgestellt, daß der aktive Kohlenstoff der CO-Disproportionierung auf Ni-Oberfläche einfach mit H_2O-reagiert.

H_2-Angebot nach der TPDE in CO

Der durch die CO_2-Disproportionierung bei der TPDE in CO gebildete Kohlenstoff war aktiv gegenüber der Hydrierung (Gl.6).

$(CO+H_2)$-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach der TPDE in He, in CO und in H_2

Wenn man die für die Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ bezüglich der CO-Hydrierung nach der TPDE in den drei verschiedenen Atmosphären erhaltenen Ergebnisse vergleicht, findet man, daß die Aktivität des Katalysators nach der TPDE in H_2 und TPDE in CO kleiner ist im Vergleich zu derjenigen nach TPDE in He. Nach TPDE in He war der Katalysator selektiver bezüglich der CH_4-Bildung, dagegen war nach TPDE in H_2 und in CO die Selektivität bezüglich der C_2H_4-Bildung größer.

1o. Untersuchung der Aktivität und Selektivität für die ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen von $Os_3(CO)_{12}/La_2O_3$, $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$ und $Os_3(CO)_{12}/Nb_2O_5$-Katalysatoren

1o.1 $Os_3(CO)_{12}/La_2O_3$

Die Tabellen 25, 26 und 27 zeigen den Temperatureffekt auf die Produktverteilung des $Os_3(CO)_{12}/La_2O_3$-Katalysators.
Wie die Tabellen zeigen, ist die Aktivität größer für die CO-Hydrierung nach der TPDE in H_2 und in CO. Nach der TPDE in H_2 bildet sich C_2H_4 bei den drei verschiedenen Temperaturen. Nach der TPDE in CO bildet sich in keinem Fall C_2H_4. Nach der TPDE in He bei der niedrigsten Temperatur bildet sich nur C_2H_4 als Kohlenwasserstoff.
Die Abb. 7o zeigt die IR-Spektren des Katalysators vor und nach der Verwendung als Katalysator für die ($CO+H_2$)-Reaktion nach der TPDE in den verschiedenen Atmosphären.

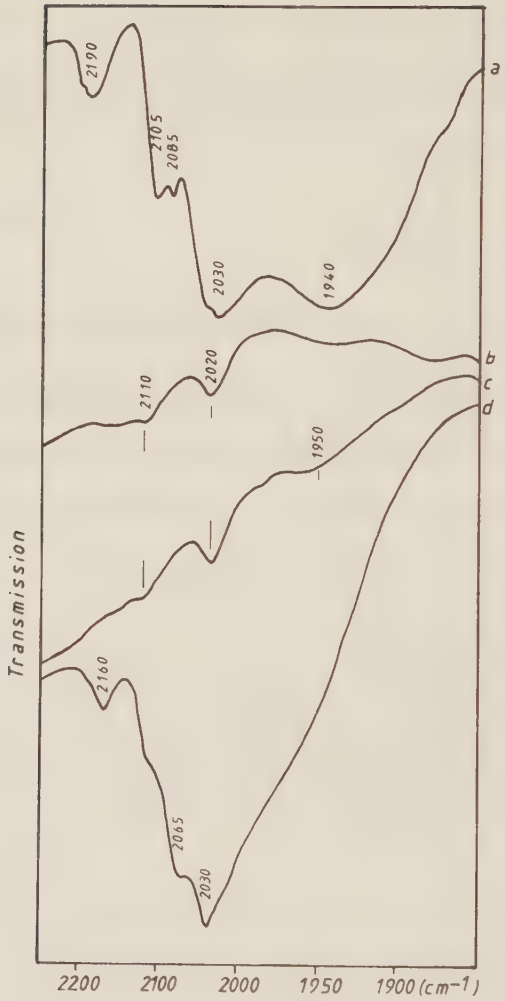


Abb. 7o: IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/La_2O_3$ vor und nach der Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion. a. Firsche Probe; b. nach TPDE in He; c. nach TPDE in H_2; d. nach TPDE in CO.

Tabelle 25: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/La_2O_3$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in He*

				Produkt-Verteilung(%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$(%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	SC_2H_6
314	1.4	13.9	1oo.o	-	13.9	-
337	3.o	11.4	-	11.4	-	-
362	7.5	37.3	26.1	17.8	9.8	9.8

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 314°C nach 15-minütiger-, bei 337°C nach 3o-minütiger- und bei 362°C nach 4o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

Tabelle 26: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/La_2O_3$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in H_2*

				Produkt-Verteilung(%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$(%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
313	1.6	38.o	66.7	12.7	25.3	-
337	6.2	44.9	27.o	21.8	12.1	11.o
366	31.7	48.6	4.4	33.5	2.2	13.o

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 313°C nach 3o-minütiger-, bei 337 und 366°C nach 4o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

Tabelle 27: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/La_2O_3$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in CO*

				Produkt-Verteilung (%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
314	2.7	31.o	-	24.1	-	6.9
336	6.4	4o.9	-	35.2	-	5.8
356	19.2	42.2	-	37.o	-	5.2

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 314°C nach 3o-minütiger-, bei 336 und 356°C nach 5o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

1o.2 $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$

Die Tabellen 28, 29 und 3o zeigen den Temperatureffekt auf die Produktverteilung von $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$-Katalysator.
Die Aktivität des Katalysators nach TPDE in He und nach TPDE in H_2 ist vergleichbar. Jedoch nach TPDE in H_2 bildet sich C_2H_4 bei 3o8 und 337°C, während nach TPDE in He kein C_2H_4 beobachtet wird. Der Katalysator zeigte keine Aktivität gleich nach TPDE in CO. Er wurde mit H_2 bei 4oo°C während 6o Minuten behandelt. Danach war er aktiv. Jedoch war die Aktivität kleiner im Vergleich mit derjenigen nach TPDE in H_2 und nach TPDE in CO. Bei 3o7°C bildet sich kein C_2H_4 oder C_2H_6, aber bei 333 und 364°C bilden sich die beiden C_2-Kohlenwasserstoffe.

Die IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$ vor und nach der Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach TPDE in verschiedenen Atmosphären sind in Abb. 71 dargestellt.

Tabelle 28: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in He*

				Produkt-Verteilung(%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
315	6.2	44.o	-	32.2	-	11.8
336	13.6	48.6	-	42.8	-	5.8
359	97.4	69.7	-	69.7	-	-

*Die Aktivität des Katalysators war bei den beiden niedrigeren Temperaturen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 315°C nach 16-minütiger-, bei 336°C nach 8o-minütiger Reaktionszeit berechnet. Bei 359°C wurde der stationäre Zustand erreicht.

Tabelle 29: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in H_2*

				Produkt-Verteilung(%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$ (%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o8	6.8	46.6	14.1	3o.1	6.6	9.9
337	13.6	45.o	7.o	31.4	3.1	1o.5
366	94.9	65.5	-	65.5	-	-

*Die Aktivität des Katalysators war bei den beiden niedrigeren Temperaturen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 3o8 und 337°C nach 4o-minütiger Reaktionszeit berechnet. Bei 366°C wurde der stationäre Zustand erreicht.

Tabelle 3o: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in CO*

				Produkt-Verteilung(%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$(%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o7	3.o	12.3	-	12.3	-	-
333	8.1	39.3	14.9	24.5	5.8	9.o
364	15.5	41.1	5.6	34.3	2.3	4.6

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 3o7 und 333°C nach 15-minütiger-, bei 364°C nach 3o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

1o.3 $Os_3(CO)_{12}/Nb_2O_5$

Die Tabellen 31 und 32 zeigen den Temperatureffekt auf die Produktverteilung von $Os_3(CO)_{12}/Nb_2O_5$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion.

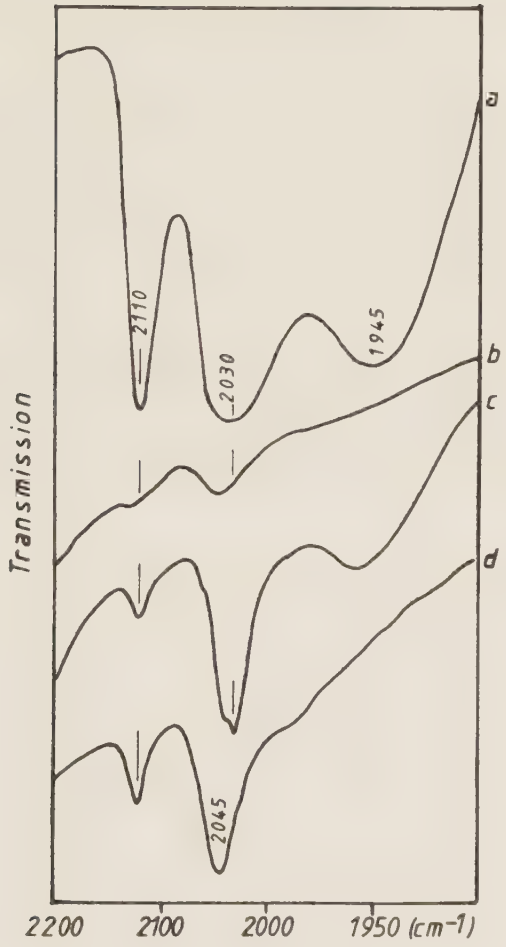


Abb. 71: IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$ vor und nach der Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion. a. Frische Probe; b. nach TPDE in He; c. nach TPDE in CO; d. nach TPDE in H_2.

Tabelle 31: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/Nb_2O_5$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in He*

				Produkt-Verteilung(%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$(%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o8	1.8	54.3	8o.o	1o.9	43.5	-
333	2.o	45.5	65.5	15.8	29.7	-
358	3.7	57.2	33.6	18.7	19.3	19.3

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei den drei Temperaturen nach 3o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

Tabelle 32: Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}/Nb_2O_5$ für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in CO*

				Produkt-Verteilung(%)		
T(°C)	% CO konv.	S_{KW} (%)	$F_{olef.}$(%)	S_{CH_4}	$S_{C_2H_4}$	$S_{C_2H_6}$
3o6	k e i n e A k t i v i t ä t					
334	o.4	3o.o	-	3o.o	-	-
367	2.8	72.4	-	72.4	-	-

*Die Aktivität des Katalysators war unter diesen Bedingungen noch nicht stabil. Die Ergebnisse wurden bei 334°C nach 2o-minütiger-, bei 367°C nach 6o-minütiger Reaktionszeit berechnet.

Wie die Tabellen zeigen, ist die Aktivität nach TPDE in CO kleiner im Vergleich mit derjenigen nach TPDE in He.

Nach TPDE in He zeigt der Katalysator eine große Selektivität zur C_2H_4-Bildung. Jedoch bildet sich kein C_2H_4 oder C_2H_6 nach TPDE in CO. Nach TPDE in H_2 wurde die Aktivität des Katalysators für die CO-Hydrierung untersucht. Als Ergebnisse zeigte der Katalysator bei 311 und 34o°C keine Aktivität zur Kohlenwasserstoffbildung. Bei 379, 4o4 und 43o°C bildet sich außer CO_2 auch C_2H_4. Erst bei 468°C bildet sich (außer CO_2 und C_2H_4)CH_4.

Die IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/Nb_2O_5$ vor und nach der Verwendung als Katalysator für die ($CO+H_2$)-Reaktion nach der Zersetzung in den drei verschiedenen Atmosphären sind in Abb. 72 wiedergegeben.

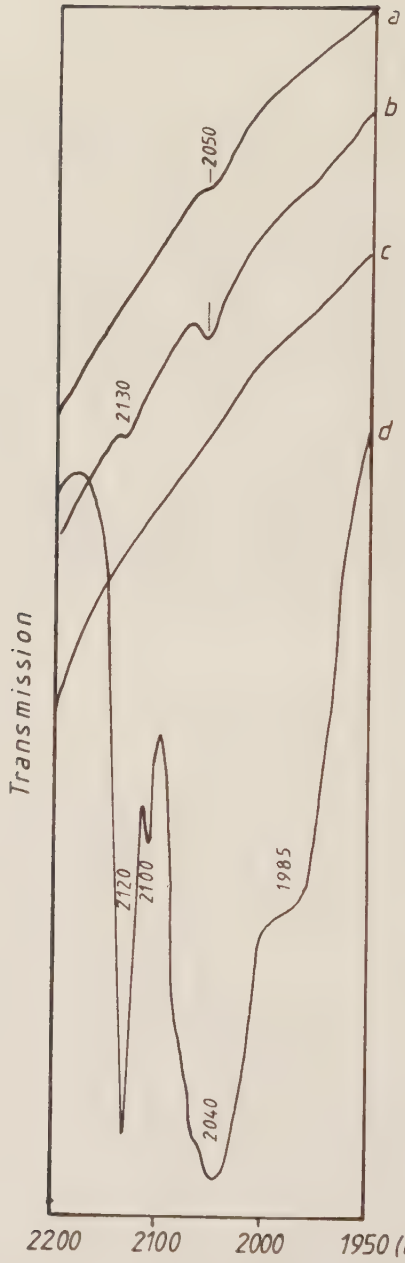


Abb. 72: IR-Spektren von $Os_3(CO)_{12}/Nb_2O_5$ vor und nach seiner Verwendung als Katalysator für die $(CO+H_2)$-Reaktion. a. nach TPDE in He; b. nach TPDE in CO; c. nach TPDE in H_2; d. frische Probe.

11. Zusammenfassende Diskussion

Untersuchungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie, der TPDE- und TPR-Technik haben Aufschluß über die Stabilität und den möglichen Abbau heterogenisierter $Os_3(CO)_{12}$-Cluster und ihre Aktivität und Selektivität für die CO-Hydrierung gegeben. Getragene Osmiumkatalysatoren wurden durch Reaktion von $Os_3(CO)_{12}$ mit OH-Gruppen auf der Oberfläche verschiedener Metalloxide hergestellt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurde festgestellt, daß im Falle von γ-Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2 und TiO_2 das Osmiumclustergerüst bei der Imprägnierung weitgehend unverändert bleibt. Auf der Oberfläche liegen $HOs_3(CO)_{10}OM$-Gruppen vor. Dagegen wurden auf CeO_2, ThO_2, La_2O_3, Cr_2O_3 und Nb_2O_5 nach der Imprägnierung heterogenisierte Di- und Tricarbonylosmiumkomplexe erhalten. In diesen Fällen wurde ein Dreibandenspektrum festgestellt, das mit dem von verschiedenen Autoren nach der thermischen Zersetzung von Os_3-Clustern auf SiO_2 und Al_2O_3 gefundenen vergleichbar ist /2o,22,25,118/. Die Banden wurden $Os(CO)_3(OM)_2$- und $Os(CO)_2(OM)_2$-Oberflächenspezies zugeordnet. Während unter Vakuum beide Verbindungen nebeneinander vorliegen, können die Dicarbonyle leicht durch CO-Behandlung in $Os(CO)_3$-Spezies übergeführt werden.
Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie bei der Zersetzung in Vakuum von γ-Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2 und TiO_2 getragenen $Os_3(CO)_{12}$-Katalysatoren zeigen, daß diese Katalysatoren nicht sehr stabil sind. Sie behalten ihre Struktur nur bei niedrigen Temperaturen.

Im Falle von z.B. $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 findet erst bei 8o°C die Zerstörung der am Anfang vorhandenen Struktur statt. Die Vakuumbehandlung bei höherer Temperatur führt zu irreversiblen Abbaureaktionen. Als Abbaureaktionen kann man die partielle Decarbonylierung des Clusters mit nachfolgender Aggregation zu Metallpartikeln, sowie die Zerstörung des Metallclustergerüsts unter Bildung isolierter einkerniger Carbonylkomplexe betrachten. TEM-Untersuchungen beweisen im Falle von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 und $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ die Anwesenheit von Metallpartikeln.
Die Wasserstoffbehandlung unterhalb 3oo°C bewirkt ebenfalls eine Decarbonylierung, die jedoch in Kohlenmonoxidatmosphäre reversibel ist. Bei höherer Temperatur führt die H_2-Behandlung zur vollständigen Decarbonylierung und zur Bildung metallischer Osmiumaggregate.

Die Ergebnisse der TPDE- und TPR-Technik und Untersuchungen über Aktivität und Selektivität der Katalysatoren bezüglich der CO-Hydrierung führen zu folgenden Überlegungen:
Wenn man die Reaktionsprofile der temperaturprogrammierten Zersetzung in He (s. Abb. 12,24,33,43,54 und 64) für die verschiedenen Katalysatoren vergleicht, findet man, daß in allen Fällen als Zersetzungsprodukte CO, CO_2, CH_4, H_2 und H_2O entwickelt wurden, die aus den oben diskutierten charakteristischen Reaktionen zwischen auf der Oberfläche gebundenen Osmiumcarbonylspezies und OH-Gruppen der Träger stammen (Gl. 2-5). Die Lage der Maxima der verschiedenen Produkte ist für alle Katalysatoren unterschiedlich, d.h., daß die Aktivie-

rungsenergie für die Bildung eines jeden Produktes abhängig von der Natur des Trägers ist.

Bei γ-Al_2O_3, SiO_2 und ZrO_2 als Träger entstehen CO(g) und H_2(g) in einem bestimmten Temperaturbereich gleichzeitig. Das deutet auf eine Redox-Reaktion zwischen OH-Gruppen und Osmiumspezies hin. Die H_2-Entwicklung ist ein Beweis dafür, daß eine Oxidation der primär gebundenen Clusterspezies erfolgt.

In Tabelle 33 ist die Kohlenstoffbilanz für die Katalysatoren bei der TPDE in He dargestellt.

Wie die Tabelle zeigt, sind die experimentell ermittelten Gesamtmolwerte für den Kohlenstoff bei den Katalysatoren kleiner als die zu erwartenden Werte. Nur im Fall von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ zeigen die Ergebnisse einen Wert, der den theoretischen Wert übersteigt. Bei dem TPDE-Profil (Abb. 43) ist eine starke CO_2-Entwicklung zu erkennen, die auf die Desorption von CO_2 hindeutet, das durch Zersetzung des auf dem Träger gebildeten Karbonats entsteht /1o9/. Das CeO_2 hat somit eine große Fähigkeit, Karbonate zu zersetzen und bei Erhitzung CO_2 zu entwickeln.

Bei der TPDE in H_2 findet an allen Katalysatoren mit meßbarer Geschwindigkeit Methanbildung (s. Abb. 18,26,37,46,56,66) statt. Die gebildete CH_4-Menge war in allen Fällen größer als diejenige bei der TPDE in He. Die Lage des CH_4-Maximums sowie die gebildete Menge an CH_4 ist von der Natur der Träger abhängig.

Die Methanbildung rührt nicht von der Hydrierung von dem durch die Boudouard Reaktion (Gl. 2) gebildeten Kohlenstoff her, weil in diesem Temperaturbereich keine vergleichbare CO_2-Evolution beobachtet wurde.

Tabelle 33: Kohlenstoffbilanz für die Katalysatoren bei der TPDE in He*

Träger	Mol C(Cluster)/g Kat. 10^4 (theoretisch)	Mol C_{Total}/g Kat. 10^4 (experimentell)
γ-Al_2O_3	3.4	1.7
SiO_2	2.1	o.9
TiO_2	3.6	o.9
CeO_2 **	o.8	1.9
ZrO_2	1.o	o.6
ThO_2	2.7	2.1

*Die theoretischen Werte wurden unter der Annahme berechnet, daß der Cluster als $Os_3(CO)_{12}$ auf der Oberfläche vorliegt. Das Verhältnis Os:CO wäre also 1:4.

**Die quantitative Osmiumanalyse scheint zu niedrig zu sein.

Die Kohlenstoffbilanzen bei der TPDE in H_2 für die Katalysatoren sind in Tabelle 34 wiedergegeben.

Tabelle 34: Kohlenstoffbilanz bei der TPDE in H_2

Träger	Mol C(Cluster)/g Kat. 10^4 (theoretisch)	Mol C_{Total}/g Kat. 10^4 (experimentell)
γ-Al_2O_3	3.4	3.o
SiO_2	2.1	2.o
TiO_2	3.6	1.6
CeO_2	o.8	3.9
ZrO_2	1.o	1.o
ThO_2	2.7	5.2

Die Werte für die experimentell ermittelten Gesamtmolzahlen des Kohlenstoffes für $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ und $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ sind größer als die zu erwartenden Werte, wenn die gebildeten Produkte, die C enthalten, nur von den Carbonylgruppen des getragenen Clusters stammen. Das deutet darauf hin, daß CH_4, das Hauptprodukt bei der TPDE in H_2, auf mehrere Arten gebildet wird:

1. Durch Hydrierung von CO-Liganden. Jedoch ist dieser Beitrag sehr klein.
2. Durch Methanbildung, die durch Hydrierung von CO_2 entsteht, deren Beitrag sehr groß ist. Claudel et al. /112/ haben durch IR-Spektroskopie die Wechselwirkung von H_2 mit auf ThO_2 adsorbiertem Karbonat untersucht. Die Autoren haben festgestellt,

daß das Karbonat durch Zersetzung in einer Wasserstoffatmosphäre bei 45o°C Methan entwickelt.

3. Durch Hydrierung von Kohlenwasserstoffen, die auf den Trägern als Kontamination vorliegen.

Die experimentellen Gesamtmolzahlen für Kohlenstoff liegen für die anderen Katalysatoren nahe dem theoretischen Wert. Trotzdem ist nicht auszuschließen, daß die CO_2-Hydrierung von auf dem Träger adsorbiertem CO_2 bei der Methanbildung einen Beitrag leisten kann. Auf den Oberflächen der an der Luft aufbewahrten Oxide befindet sich adsorbiertes H_2O und CO_2. Das in Form von Karbonat oder Bikarbonat adsorbierte CO_2 kann nicht vollständig während der Vorbehandlung des Trägers (35o°C in Vakuum) entfernt werden.
Während der Imprägnierung und des Einfüllens des Katalysators in den Reaktor wurde ständig mit N_2 bzw. He beströmt. Diese Maßnahmen sollten im Rahmen des experimentell Möglichen den Kontakt der Probe mit der Außenluft auf ein Minimum reduzieren. Boehm /119/ hat festgestellt, daß mehr CO_2 auf dehydroxyliertem TiO_2 (bei 35o°C) adsorbiert werden kann als auf hydroxyliertem TiO_2. Eine dehydroxylierte Oberfläche ist anscheinend empfindlicher in Bezug auf die Vergiftung als eine hydroxylierte.
Bei der temperaturprogrammierten Zersetzung in CO wurde CO_2-Entwicklung festgestellt (s.Abb. 16,27,35,48,57,67), die verschiedene Ursachen haben kann.

- Disproportionierung von CO-Liganden oder von gasförmigem CO (Gl. 2).

- Desorption von CO_2 bei höherer Temperatur, das entweder trotz thermischer Vorbehandlung noch als Karbonat auf dem Träger vorhanden ist oder das später, z.B. während des Einfüllens in den Reaktor, adsorbiert wurde.

Die Untersuchungen der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe programmierter Temperatur ergeben, daß alle Katalysatoren in einem bestimmten Temperaturbereich aktiv für die CH_4-Bildung sind (s. Abb. 13,25,34,45,55,65).
Zusammen mit dem Hauptprodukt Methan bilden sich in allen Fällen auch CO_2 und H_2O. Das Schema V (Abschn. 4) zeigt eine Erklärung für die Bildung dieser drei Reaktionsprodukte. Der Beginn der Bildung von CH_4 und H_2O in dem gleichen Temperaturbereich stimmt damit überein, daß die Spaltung der CO-Bindung der mögliche geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Methanbildung an den untersuchten Katalysatoren ist. Eine geringe CO_2-Menge entwickelt sich früher als CH_4 und H_2O, die von der CO-Disproportionierung stammt. Die Aktivität für die Methanisierung, die oberhalb 35o°C gefunden wird, kann auf mononukleare Osmiumcarbonylspezies zurückgeführt werden. Die TPDE in He verursacht eine Änderung in der Zusammensetzung der Katalysatoren. Die beim Erhitzen in He beobachteten Produkte sind eine Folge verschiedener Reaktionen der CO-Liganden des Clusters bzw. der Osmiumcarbonylkomplexe, die zu einem CO-Verlust und zur Bildung freier Koordinationsplätze führt /83/. (Die Ergebnisse der stufenweise durchgeführten TPDE in He von $Os_3(CO)_{12}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ lassen erkennen, daß die für die ($CO+H_2$)-Reaktion aktiven Spezies im Temperaturbereich von 3oo bis 4oo°C gebildet werden). Jedoch

wird bei der TPR keine Aktivität unterhalb 35o°C beobachtet, das heißt, daß die Katalysatoren einer erneuten Aktivierung bedürfen. Die Behandlung des Katalysators in einer ($CO+H_2$)-Strömung bei niedrigeren Temperaturen führt zur Vergiftung freier Koordinationsplätze. Bei Temperaturen höher als 3oo°C müssen wieder die Osmiumkomplexe partiell zu $Os(CO)_2$ decarbonyliert werden, das im Gegensatz zu $Os(CO)_3$ eine freie Koordinationsstelle hat.

Wie die Ergebnisse bei der TPR zeigen, hat der Träger Einfluß auf die Lage des Temperaturmaximums der Methanierungsgeschwindigkeit und auch auf die gebildete CH_4-Menge. In allen Fällen wurde eine Desaktivierung festgestellt, die verschiedene Gründe haben kann:

- Ablagerung von Kohlenstoff auf der Oberfläche des Katalysators /12o/. Der allmähliche Aktivitätsverlust bei der CH_4-Produktion kann als eine Folge der Inaktivität des Kohlenstoffs bei höheren Temperaturen betrachtet werden. Der bei der CO-Dissoziation gebildete Kohlenstoff kann sowohl als aktiver C, als auch als graphitischer C vorliegen. Der graphitische C blockiert Koordinationsplätze. Der gebildete C kann sehr reaktiv sein /78,79/, jedoch verliert er leicht seine Aktivität bei thermischem Altern.
- Als weitere Gründe kann man z.B. sagen: Eine irreversible Änderung des Oxidationszustandes des Osmiums, wodurch der Katalysator inaktiv wird. Zerstörung der katalytischen Struktur des Katalysators.

- Die Behandlung mit steigender Temperatur führt möglicherweise zu Metallaggregation, wodurch die Aktivität des Katalysators abnimmt.

CO-Adsorption mit nachfolgendem H_2-Angebot bei einer bestimmten Temperatur ($300°C<T<315°C$) führte bei allen Katalysatoren zur Bildung von CO_2 während der CO-Strömung. Nur im Falle von γ-Al_2O_3 und CeO_2 als Träger wurde CH_4 während der H_2-Strömung gebildet (Abb. 14,16):

Anteil reaktiven Kohlenstoffs (γ-Al_2O_3) = 11 %;

Anteil reaktiven Kohlenstoffs (CeO_2) = 26 %.

Dieses Experiment wurde nicht am $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ durchgeführt. Die CO-Disproportionierung (Gl.2) fand bei allen Katalysatoren statt, wodurch CO_2 und C gebildet wurden. Aus diesem Kohlenstoff bildet sich im Falle von γ-Al_2O_3 und CeO_2 als Träger in Anwesenheit von Wasserstoff zum Teil CH_4.
Während des H_2-Angebots bei einer bestimmten Temperatur nach der TPDE in CO wurde bei allen Katalysatoren ein CH_4-Signal festgestellt, das mit der Zeit schnell abnahm. Der Unterschied der Ergebnisse zwischen H_2-Angebot nach isothermer CO-Adsorption und H_2-Angebot nach der TPDE in CO liegt darin, daß während des Erhitzens ab RT bis 5oo°C in strömendem CO mehr und aktiver Kohlenstoff gebildet werden muß als bei der isothermen CO-Adsorption.

Die Ergebnisse der ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen werden im folgenden diskutiert:
Die bei der CO-Hydrierung beobachteten Reaktionsprodukte waren im allgemeinen CO_2, H_2O und die Kohlenwasserstoffe CH_4, C_2H_4 und

C_2H_6. Im Falle von $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$ wurde CO_2, H_2O und CH_4 festgestellt. Unter den gewählten analytischen Bedingungen für GC könnten eventuell gebildete kleine Mengen an Sauerstoffverbindungen nicht nachgewiesen werden. An allen Katalysatoren wurde festgestellt, daß die Selektivität zur CH_4-Bildung mit steigender Temperatur zunimmt. Dieser Temperatureffekt ist ähnlich dem Temperatureinfluß auf die Selektivität für konventionelle Fischer-Tropsch Katalysatoren /8o/. Die Tabellen 5-1o und 13-32 zeigen die Ergebnisse, welche für die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren bezüglich der ($CO+H_2$)-Reaktion unter isothermen Bedingungen nach ihrer Zersetzung in He-, CO- und H_2-Atmosphäre erhalten wurden. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die Produktverteilung sowohl vom Träger als auch von der Atmosphäre, in der die Zersetzung des Katalysators durchgeführt wurde, maßgeblich abhängig ist.

Im Falle von γ-Al_2O_3, TiO_2, CeO_2, ThO_2 und Nb_2O_5 war die CO-Konversion nach der TPDE in H_2 kleiner als diejenige nach der TPDE in He. Ein starker Effekt wurde bei Nb_2O_5 festgestellt. Nach der TPDE in H_2 zeigte der Katalysator keine Aktivität bei den für die anderen Katalysatoren gewählten Temperaturen. Nach TPDE in CO zeigten die auf γ-Al_2O_3, TiO_2, SiO_2 und Cr_2O_3 getragenen Katalysatoren eine sehr geringe Aktivität.

Es besteht die Möglichkeit, daß die Behandlung mit H_2 bis 5oo°C zu Metallaggregaten führt. Im Falle von γ-Al_2O_3 wurde durch TEM-Untersuchungen festgestellt, daß die Behandlung mit H_2 zur Bildung größerer Teilchen führt. Nach der Verwendung von $Os_3(CO)_{12}$/ γ-Al_2O_3 als Katalysator für die ($CO+H_2$)-Reaktion

nach der TPDE in H_2 wurden kleine Aggregate mit einem erkennbaren Durchmesser von 1 bis 1.2 nm festgestellt. Ebenfalls zeigt die IR-Untersuchung bei der TPDE in H_2 (Abb. 23, Spektrum i) eine sehr breite Bande, die nach der TPDE in H_2 bis 5oo°C und nachfolgender Behandlung in einer ($CO+H_2$)-Strömung bei 3o9°C auftritt. Auf diese breite Bande bei 2o35 cm^{-1} gründet sich die mögliche Anwesenheit von Metallteilchen /24/.

Parallel zur Bildung der Metallaggregate könnten eventuell in speziellen Fällen bei reduzierbaren Oxiden intermetallische Verbindungen gebildet werden. Meriaudeau et al. /121/ haben TiO_2-, CeO_2- und SiO_2-getragene Pt-Katalysatoren untersucht und im Falle von CeO_2 vorgeschlagen, daß die H_2-Behandlung bei höherer Temperatur eine Reduktion der CeO_2-Oberfläche zu atomarem Cer verursacht, das mit Pt eine intermetallische Verbindung wie Pt_5Ce bilden kann.

Die auf Al_2O_3-, SiO_2-, ZrO_2- und TiO_2-getragenen Osmiumkatalysatoren zeigen eine Selektivität S_{KW} zur Kohlenwasserstoffbildung größer als 5o%. Bei ThO_2, Cr_2O_3, CeO_2 und Nb_2O_5 ist S_{KW} kleiner als 5o%. Der niedrigste S_{KW}-Wert wurde im Falle von La_2O_3 nachgewiesen. Im allgemeinen wurde beobachtet, daß S_{KW} mit steigender Temperatur zunimmt (bei γ-Al_2O_3 war dies nicht der Fall). Die Werte für S_{KW} waren von der Atmosphäre abhängig, in der die Zersetzung durchgeführt wurde. Nach der TPDE in H_2 im Falle von γ-Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2 und La_2O_3 sind die S_{KW}-Werte größer als diejenigen nach der TPDE in He. Demgegenüber sind sie im Falle von ThO_2, TiO_2, CeO_2 und Cr_2O_3 kleiner. Nach der TPDE in CO sind die S_{KW}-Werte im allgemeinen kleiner als diejenigen nach der TPDE in He und in H_2, außer bei La_2O_3.

Da ein großer S_{KW}-Wert eine kleine CO_2-Menge gegenüber der Kohlenwasserstoff-Menge bedeutet, ist die gebildete CO_2-Menge im Falle von CeO_2, La_2O_3 und ThO_2 größer im Vergleich zu den anderen Katalysatoren. Im Falle von $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ werden die kleinen S_{KW}-Werte auf die CO-Oxidationseigenschaften von CeO_2 zurückgeführt. Breysse et al. /1o8/ untersuchten die katalytische CO-Oxidation an $CeO_{1,985}$.

Den höchsten Wert für das Verhältnis $\frac{\text{Olefin}}{\text{Paraffin}}$ zeigte der $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$-Katalysator nach den drei verschiedenen Zersetzungen. Das ist bemerkenswert, weil Äthylen heute einer der wichtigsten Rohstoffe der organisch-chemischen Großindustrie ist und als Ausgangsmaterial für viele technische Synthesen dient, z.B. Herstellung von Polyäthylen (Kunststoff), Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC-Kunststoff, Synthesefasern).
Der $Os_3(CO)_{12}/\ \gamma\text{-}Al_2O_3$ Katalysator zeigte die größte Stabilität der Aktivität für die $(CO+H_2)$-Reaktion nach der TPDE in He und in H_2 bei den drei gewählten Temperaturen. Im Falle von $Os_3(CO)_{12}/Cr_2O_3$ wurde auch eine große Stabilität der Aktivität nach der TPDE in He und in H_2 bei der höchsten Temperatur festgestellt.
Mit Hilfe der in den Tabellen 5-1o und 13-32 erhaltenen Ergebnisse wurden die "Turnover"-(TON)-Frequenzen berechnet.
In der Tabelle 35 sind die Ergebnisse für die Katalysatoren (unter der Annahme differentieller Konversionen) bei etwa vergleichbaren Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 35: Effekt von Träger und Atmosphäre, in der die Zersetzung durchgeführt wurde, auf die Aktivität und Selektivität von $Os_3(CO)_{12}$ für die ($CO+H_2$)-Reaktion*.

$Os_3(CO)_{12}$ auf	Temperatur	TPDE in	% CO konv.	$TON_{Total}\,1o^3$	$TON_{CH_4}\,1o^3$	$TON_{C_2H_4}\,1o^3$	$TON_{C_2H_6}\,1o^3$
Al_2O_3	3o3	He	9.3	8.28	6.26	o.o9	o.63
	3o1	H_2	2.5	2.74	1.66	o.42	o.42
SiO_2	3o3	He	o.6	1.16	o.95	-	-
	31o	H_2	1.7	2.42	2.18	-	-
	316	CO	o.3	o.45	o.3o	-	-
ZrO_2	31o	He	1.3	2.31	1.19	o.68	-
	31o	H_2	1.5	3.35	1.25	o.71	o.9o
	3o5	CO	o.4	o.52	o.29	-	-
ThO_2	3o8	He	9o%	-	-	-	-
	316	H_2	11.6	8.41	o.9o	1.1o	-
	3o9	CO	1o.4	5.97	o.78	o.74	-
TiO_2	3o9	He	1.7	1.oo	o.28	o.11	o.44
	314	H_2	o.4	o.22	o.o6	o.11	-
CeO_2	3o7	He	11.7	26.1	4.16	4.97	o.83
	3o7	H_2	7.4	26.3	2.42	4.85	-
	3o1	CO	6.1	35.4	4.85	4.49	-
La_2O_3	314	He	1.4	o.86	-	o.12	-
	313	H_2	1.6	1.o2	o.13	o.26	-
	314	CO	2.7	1.68	o.41	-	o.12
Cr_2O_3	315	He	6.2	4.89	1.57	-	o.58
	3o8	H_2	6.8	7.37	2.22	o.49	o.73
	3o7	CO	3.o	2.31	o.28	-	-
Nb_2O_5	3o8	He	1.8	o.65	o.o7	o.28	-
	334	CO	o.4	o.16	o.o5	-	-

*$TON_{Total} = \frac{mol}{mol\ Os \cdot sec}$ (Die TON bezogen sich auf die Gesamtzahl aller Osmiumatome, auch dann wenn Metallaggregation aufgetreten ist).

$H_2/CO = 2:1$

Die beobachteten Geschwindigkeiten für die Kohlenwasserstoffbildung liegen bei der gleichen Größenordnung [$1o^{-3}$ mol/mol Os.s] wie die von Knözinger et al. /29/ für auf γ-Al_2O_3 getragenen $Os_3(CO)_{12}$ und H_2OsCl_6 (bei 323°C, 1-32 at; $H_2/CO=3:1$), von Vannice /122/ für Al_2O_3 getragene Metalle der Gruppe VIIIb (bei 275°C, 1 atm; $H_2/CO=1:1$) und von Deeba et al. /23/ für $Os_3(CO)_{12}/MgO$ (bei 3oo°C, 31.8 atm; $H_2/CO=4:1$) berichteten Werte. Die Ergebnisse in der Tabelle 35 zeigen, daß die Katalysatoren aktiv für die Methanbildung sind, mit niedrigerer Geschwindigkeit für die C_2H_4- und C_2H_6-Bildung.

Es wurde festgestellt, daß die Produktverteilung für die CO-Hydrierung stark von

- der Natur des Metalls /132/ und
- der Natur des Trägers /121-13o/

abhängig ist.

Die hier aufgeführten Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit den von für die CO-Hydrierung an verschiedenen Metallen veröffentlichten Resultaten /38-5o, 121-131/ den Effekt des Trägers auf das katalytische Verhalten der auf verschiedenen Oxiden getragenen $Os_3(CO)_{12}$-Katalysatoren.

Die hier als Träger verwendeten Oxide unterscheiden sich hinsichtlich der

- chemischen Eigenschaften. Die Metallionen der Träger gehören unterschiedlichen Gruppen des Periodensystems an. Zu den Hauptgruppenelementen gehören Al und Si. Bei den Übergangselementen sind Ti, Zr und Cr. Bei den "inneren Übergangselementen", Ce von den Lanthaniden und Th von den Actiniden.

- Polarisierbarkeit der Metallionen.
- Veränderlichkeit ihrer Oxidationszustände (TiO_2, CeO_2, Cr_2O_3 und Nb_2O_5 sind reduzierbar. Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, ThO_2 und La_2O_3 sind nicht reduzierbar).
- Basizität: Der saure und basische Charakter der Oxide ist charakteristisch für jeden Träger.
- Struktur; γ-Al_2O_3: Kubisch dichteste Kugelpackung, Spinellstruktur; SiO_2: Cristobalitstruktur; ThO_2, CeO_2 und ZrO_2: Fluoritstruktur (CaF_2-Struktur); TiO_2: Anatasstruktur; Cr_2O_3: Hexagonal dichteste Kugelpackung /132/.

Eine deutliche Korrelation zwischen den erwähnten Eigenschaften der Träger und der Aktivität der Katalysatoren für die CO-Hydrierung wurde nicht erkannt. Ähnlichkeiten findet man bei dem Verhalten von auf CeO_2- und ThO_2 getragenen $Os_3(CO)_{12}$-Katalysatoren. Die beobachteten $S_{C_2H_4}$-Werte für $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$ und $Os_3(CO)_{12}/ThO_2$ sind größer im Vergleich zu den anderen Katalysatoren, die beiden Katalysatoren zeigen auch kleine S_{KW}-Werte. Die Ähnlichkeit bei beiden Katalysatoren muß vermutlich auf den basischen Charakter beider Träger zurückgeführt werden. CeO_2 und ThO_2 haben eine große Fähigkeit CO_2 zu adsorbieren.

12. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Trägereinflusses auf die katalytischen Eigenschaften von fixierten $Os_3(CO)_{12}$. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden Osmiumcarbonylkomplexe an verschiedenen Oxiden, γ-Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, TiO_2, CeO_2, ThO_2, La_2O_3, Cr_2O_3 und Nb_2O_5 als Träger gebunden. Die Wahl von $Os_3(CO)_{12}$ als Vorstufe ergab sich daraus, daß die Chemie und Reaktivität des $Os_3(CO)_{12}$ und eine Vielzahl von Os-Clusterverbindungen untersucht worden sind /133,134/, zum anderen gehört $Os_3(CO)_{12}$ zu den stabilsten Carbonylclusterverbindungen der 8. Nebengruppe.

Die Katalysatoren wurden durch die IR-Spektroskopie, TPDE und TPR-Technik charakterisiert. Die IR-Spektroskopie diente als Untersuchungsmethode, um die thermische Stabilität und das Verhalten der hergestellten Katalysatoren gegenüber Reaktanten wie H_2, CO, O_2 zu untersuchen. Die TPDE- und TPR-Technik ergaben Aufschluß über die Wechselwirkung zwischen Osmiumcarbonylkomplex und den verschiedenen als Träger verwendeten Oxiden.

Die katalytischen Eigenschaften der heterogenen Systeme wurden hinsichtlich der CO-Hydrierung getestet. Die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren wurden unter Normaldruckbedingungen in einem Strömungsreaktor untersucht.

Das Osmiumclustergerüst blieb intakt auf der γ-Al_2O_3-, SiO_2-, ZrO_2 - und TiO_2-Oberfläche nach der Imprägnierung. Dagegen blieben nach der Imprägnierung auf der CeO_2-, ThO_2-, La_2O_3, Cr_2O_3- und Nb_2O_5-Oberfläche die entsprechenden heterogenisier-

ten Di- und Tricarbonylosmiumkomplexe, $Os^{+x}(CO)_2(OM)_2$ und $Os^{+x}(CO)_3(OM)_2$, wobei x=2 wahrscheinlich ist.

Bei der Zersetzung in den drei verschiedenen Atmosphären He, H_2 und CO, traten CO-, CO_2-, CH_4, H_2- und H_2O-Maxima auf, wobei die Gasevolutionsprofile charakteristisch für jeden Träger waren.

Die hergestellten Osmiumkatalysatoren waren aktiv für die CO-Hydrierung zu Alkanen und Alkenen. Bei der ($CO+H_2$)-Reaktion mit Hilfe der programmierten Temperatur,wurden als Reaktionsprodukte CH_4, das das Hauptprodukt war, CO_2 und H_2O beobachtet. Die Lage des CH_4-Maximums und die experimentell ermittelte Menge war von dem Träger abhängig.

Die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren bezüglich der CO-Hydrierung unter isothermen Bedingungen waren vom Träger abhängig. Die größte Selektivität bezüglich der CH_4-Bildung zeigte $Os_3(CO)_{12}/SiO_2$-Katalysator. Die größte Selektivität bezüglich der C_2H_4-Bildung zeigte der $Os_3(CO)_{12}/CeO_2$-Katalysator.

Literaturverzeichnis

/1/ G.C. Smith, T.P. Chojnacki, S.R. Dasgupta, K. Iwatate, K.L. Watters, Inorg.Chem. 14 (1975) 1419.

/2/ M.S. Jarrell und B.C. Gates, J.Catal. 4o (1975) 255.

/3) H. Knözinger und E. Rumpf, Inorg.Chim.Acta 3o (1978) 51.

/4/ M. Ichikawa, J.C.S. Chem.Comm. (1978) 566.

/5/ A.K. Smith, G.M. Zanderighi und R. Ugo, J.Organometal. Chem. 153 (1978) 73.

/6/ M.S. Jarrell und B.C. Gates, J.Catal. 54 (1978) 81.

/7/ H. Knözinger, E.W. Thornton und M. Wolf, Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Vol. 3 (1979) Plenum Press.

/8/ M. Ichikawa, J.Catal. 56 (1979) 127.

/9/ A. Brenner und D. Hucul, Inorg.Chem. 18 (1979) 2836.

/1o/ A. Brenner, J.C.S. Chem. Comm. (1979) 251.

/11/ A.K. Smith, F. Hugues, A. Theolier, J.M. Basset, R. Ugo, G.M. Zanderighi und L. Bilhou, Inorg.Chem. 18 (1979) 31o4.

/12/ P. Gelin, Y. Ben Taarit und C. Naccache, J.Catal. 59 (1979) 357.

/13/ Z. Otero Schipper, J. Lieto, B.C. Gates, J.Catal. 63 (198o) 175.

/14/ J.Lieto, J.Rafalko und B.C.Gates, J.Catal. 62 (198o) 149.

/15/ E.W. Thornton, H. Knözinger, B. Tesche, J.J. Rafalko und B.C. Gates, J.Catal. 62 (198o) 117.

/16/ A. Brenner und D. Hucul, J.Am.Chem.Soc. 1o2 (198o) 2484.

/17/ B.N. Kuznetsov, A.T. Bell und Y.I. Yermakov, J.Catal. 65 (198o) 374.

/18/ A. Theolier, A.K. Smith, M. LeConte, J.M. Basset, G.M. Zanderighi, R. Psaro und R. Ugo, J. Organometal.Chem., 191 (198o) 415.

/19/ F. Hugues, B. Besson und J.M. Basset, J.C.S. Chem. Commun. (198o) 714; ibid J.C.S., Chem.Commun. (198o) 68.

/2o/ A.K. Smith, B. Besson, J.M. Basset, R. Psaro, A. Fusi und R. Ugo, J.Organometal.Chem. 192 (198o) C 31.

/21/ K.L. Watters, R.F. Howe, T.P. Chojnacki, Chia-Min Fu, R.L. Schneider, Ning-Ben Wong,J. Catal. 66 (198o) 424.

/22/ M. Deeba und B.C. Gates, J.Catal. 67 (1981) 3o3.

/23/ M. Deeba, J.P. Scott, R. Barth und B.C. Gates, J.Catal. 71 (1981) 373.

/24/ R. Psaro, R. Ugo und G.M. Zanderighi, J.Organometal. Chem. 213 (1981) 215.

/25/ H. Knözinger und Y. Zhao, J.Catal. 71 (1981) 337.

/26/ T. Castrillo, H. Knözinger und M. Wolf, J.Catal. 11 (1981) 151.

/27/ R. Ganzerla, M. Lenarda und F. Pinna, J.Organometal. Chem. 2o8 (1981) C 43.

/28/ Y.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov und V.A. Zakharov, Catalysis by Supported, Complexes, Elsevier, Amsterdam (1981).

/29/ H. Knözinger, Y. Zhao, B. Tesche, R. Barth, R. Epstein, B.C. Gates und J.P. Scott, J.C.S. Faraday Disc., 72 (1982) 53.

/3o/ M.B. Freeman, M.A. Patrick und B.C. Gates, J.Catal. 73 (1982) 82.

/31/ A. Zecchina, E. Guglielminotti, A. Bossi und M. Camia, J.Catal. 74 (1982) 225; ibid. 74 (1982) 24o; ibid. 74 (1982) 252.

/32/ V.L. Kuznetzov, A.T. Bell und Y. Yermakov, J.Catal. 65 (198o) 372.

/33/ G. Collier, D.J. Hunt, S.D. Jackson, R.B. Moyes, I.A. Pickering, P.B. Wells, A.F. Simpson und R. Whyman, J.Catal. 8o (1983) 154.

/34/ M.G. Thomas, B.F. Beier und E.L. Muetterties, J.Am.Chem. Soc. 98 (1976) 1296.

/35/ E.L. Muetterties, Science 196 (1977) 839.

/36/ E.L. Muetterties, T.N. Rhodin, E. Band, L.Brucker und W.R. Pretzer, Chem.Rev. 79 (1979) 91.

/37/ E.L. Muetterties, Cat.Rev.Sci.Eng. 23 (1981) 69.

/38/ S.J. Tauster, S.C. Fung und R.L. Garten, J.Amer.Chem.Soc. 1oo (1978) 17o.

/39/ S.J. Tauster und S.C. Fung, J.Catal. 55 (1978) 29.

/4o/ M.A. Vannice und R.L. Garten, J.Catal. 56 (1979) 236.

/41/ M. Ichikawa, K. Sekizawa und K. Shikakura, J.Mol.Catal. 11 (1981) 167.

/42/ M.A. Vannice, J.Catal. 71 (1981) 152.

/43/ A.K. Smith, R. Thrower und M.A. Vannice, J.Catal. 68 (1981) 27o.

/44/ S.Y. Wang, S.H. Moon und M.A. Vannice, J.Catal. 71 (1981) 167.

/45/ S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker und J.A. Horsley, Science 211 (1981) 1121.

/46/ D. Hucul und A. Brenner, J. Phys.Chem. 85 (1981) 496.

/47/ J.G. Goodwin und C.Naccache, Appl. Catal. 4 (1982) 145.

/48/ M.A. Vannice, J.Catal. 79 (1983) 7o; ibid. 82 (1983) 213.

/49/ M.A. Vannice, C.C. Twu und S.H. Moon, J.Cata. 79 (1983) 7o.

/5o/ M.A. Vannice und C.C. Twu, J.Catal. 82 (1983) 213.

/51/ A. Brenner, J.Mol.Catal. 5 (1979) 157.

/52/ G.C. Demitras und E.L. Muetterties, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 2796.

/53/ L.H. Littler, "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, New York 196o.

/54/ M.L. Hair, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, M. Dekker, New York, 1967.

/55/ H. Knözinger, H. Stolz, H. Bühl, G. Clemente und W. Meye, Chemie-Ingenieur Tech. 42 (198o) 548 und H. Knözinger, Acta Cient. Venezolana, 24, supp 2 (1973) 76.

/56/ H. Zimmer, V.V. Rozanov, A.V. Skyyarov und Z. Paal, Appl. Catal. 2 (1982) 51.

/57/ R.J. Cvetanovic und Y. Amenomiya, Adv.Catal. 17 (1967) 1o3.

/58/ R.J. Cvetanovic und Y. Amenomiya, Catal.Rev. 6 (1972) 21.

/59/ A. Brenner und D.A. Hucul, Prep.Div.Petrol.Chem., Am. Chem.Soc. 22 (1977) 1221.

/6o/ A.K. Smith, A. Theolier, J.M. Basset, R. Ugo, D. Commereuc und Y. Chauvin, J.Am.Chem.Soc. 8 (1978) 259o.

/61/ A. Brenner, D.A. Hucul und S. Hardwick, Inorg.Chem. 18 (1979) 1478.

/62/ D.A. Hucul und A. Brenner, J. Catal. 61 (1980) 216.

/63/ D.A. Hucul und A. Brenner, J.Amer.Chem.Soc. 103 (1981) 217.

/64/ A.E. Zagli, J.L. Falconer und C.A. Keenau, J.Catal. 56 (1979) 453.

/65/ G.G. Low und A.T. Bell, J.Catal. 57 (1979) 397.

/66/ J.L. Falconer und J.A. Schwarz, Cat.Rev.- Sci.Eng. 25 (1983) 141.

/67/ H. Jeziorowski, H. Knözinger und W. Meye, J.Colloid Interface Sci. 50 (1975) 283.

/68/ H. Jeziorowski und H. Knözinger, Z.Phys.Chem. (Frankfurt) 90 (1974) 155.

/69/ D.J.M. Bevan, J.Inorg.Nucl.Chem. 1 (1955) 49.

/70/ Y. Imizu, K. Sato und H. Hattori, J.Catal. 76 (1982) 65.

/71/ B. Besson, B. Moraweck, A.K. Smith, J.M. Basset, R. Psaro, A. Fusi und R. Ugo, J.Chem.Soc.Chem.Commun. (1980) 569.

/72/ R. Barth, B.C. Gates, Y. Zhao, H. Knözinger und J. Hulse, J.Catal. 82 (1983) 147.

/73/ M. Deeba, B.J. Streusand, G.L. Schrader und B.C. Gates, J.Catal. 69 (1981) 218.

/74/ J. Schwank, L.F. Allard, M. Deeba und B.C. Gates, J.Catal. 84 (1983) 27.

/75/ Y. Amenomiya, Appl.Spectrosc. 32 (1978) 484.

/76a/ T.L. Brown, J.Catal. 12 (1981) 41.

/76b/ P.C. Ford, R.G. Rinker, Ch. Ungermann, R.M. Laine, V. Landis und S.A. Moya, J.Am.Chem.Soc. 1oo (1978) 4595.

/77/ C.H. Bartholomew, Cat.Rev.-Sci-Eng. 24 (1982) 67.

/78/ P.R. Wentreck, B.J. Wood und H. Wise, J.Catal. 43 (1976) 363.

/79/ G.A. Somorjai, Cat.Rev.-Sci.Eng. 23 (1981) 189.

/8o/ M.E. Dry, J.Mol.Catal. 17 (1982) 133.

/81/ A. Davidov und A. Bell, J.Catal. 49 (1977) 332.

/82/ M. Primet, S.M. Basset, E. Garbowski und M.V. Mathieu, J.Am.Chem.Soc. 97 (1975) 3665.

/83/ B.F.G. Johnson, J. Lewis und D. Pippard, J.Organometal. Chem. 16o (1978) 263.

/84/ H. Knözinger, Y. Zhao, B.C. gates, J. Scott und B. Tesche, Proc. 3rd. All.Union Conf. "Mechanism of Catalytic Reactions", Novosibirsk (USSR), April 1982, in Druck.

/85/ D.F. Shriver, ACS Symp.Ser 152 (1981) 1.

/86/ R. Burch und A.R. Flambard, J. C. S. Chem. Commun. 123 (1981); React.Kinet.Catal.Lett. 17 (1981) 23.

/87/ R. Burch und A.R. Flambard, in Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis" (B. Imelik et al., Eds), p. 193 Elsevier, Amsterdam 1982; J.Catal. 78 (1982) 389.

/88/ J.M. Basset und A. Chophin, J.Mol.Catal. 21 (1983) 95.

/89/ J.A. Rabo, J.N. Francis und L.F. Elek, Proc. 7.th Int. Congr. Catal. Tokyo 198o.

/9o/ C.R. Eady, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J.Chem.Soc. Dalton (1975) 26o6.

/91/ J.N. Nicholls, D.H. Farrar, P.F. Jackson, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J.Chem.Soc. Dalton Trans. (1982) 1395.

/92/ G.C. Smith, T.D. Chojnack, S.R. Dasgupta, K. Iwatate und K.L. Watters, Inorg.Chem. 14 (1975) 1419.

/93/ J.R. Anderson, P.S. Elmes, R.f. Howe und D.E. Mainwaring, J.Catal. 5o (1977) 5o8.

/94/ J.L. Bilhou, A. Theolier, A.K. Smith und J.M. Basset, J.Catal. 3 (1977) 245.

/95/ V.A. Shvets, A. L. Tarasov, V.B. Kazansky und H. Knözinger, J.Catal. in Druck.

/96/ M.Che, C. Naccache, B. Imelik und M. Prettre, C.R.Ser. C 264 (1967) 19o1.

/97/ A.I. Mashchenko, V.B. Kazanskii, G. Pariiskii, V.M. Sharapov, Kinet.Catal. 8 (1967) 725.

/98/ A. Davydov, M.P. Komarova, V.F. Anufriendo und N.G. Maksimov, Kinet.Catal. 14 (1973) 1342.

/99/ R.D. Iyenga und M. Codell, Adv. Colloid Interface Sci. 3 (1972) 365.

/1oo/ V. Shvets und V.B. Kazansky, J.Catal. 25 (1972) 123.

/1o1/ C. Kao, S.C. Tsai und Y. W. Chung, J.Catal. 73 (1982) 136.

/1o2/ B.A. Sexton, A.E. Hugues und K. Foger, J.Catal. 77 (1982) 85.

/1o3/ S.H. Chieu, B.N. Shelimov, D.E. Resasco, E.H. Lee und G.L. Haller, J.Catal. 77 (1982) 3o1.

/1o4/ S.C. Fung, J.Catal. 76 (1982) 225.

/1o5/ B.H. Chen und J.M. White, J.Phys.Chem. 86 (1982) 3534.

/1o6/ P. Meriaudeau, H. Ellestad und C. Naccache, J.Mol. Catal. 17 (1982) 219.

/1o7/ J.B. Peri, Discussion Faraday Soc. 41 (1966) 121.

/1o8/ M. Breysse, M. Guenin, B. Claudel, H. Latreille und J. Veron, J.Catal. 27 (1972) 275.

/1o9/ M. Breysse, M. Guenin, B. Claudel und J. Veron, J.Catal. 28 (1972) 54.

/11o/ K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa, J.Catal. 79 (1983) 493.

/111/ T. Yamaguchi, N. Ikeda, H. Hattori und K. Tanabe, J.Catal. 67 (1981) 324.

/112/ G. Coudurier, B. Claudel und L. Faure, J.Catal. 71 (1981) 213.

/113/ P.H. Emmett, in "Catalysis" Vol. IV, Kap. 4, Reinhold, New York, 1956.

/114/ E.M. Cohn, in "Catalysis" Vol. IV, Kap. 5, Reinhold, New York, 1956.

/115/ S. Medsforth, Chem.Soc. 123 (1923) 1452.

/116/ M. Breysse, B. Claudel, M. Prettre und J. Veron. J.Catal. 24 (1972) 1o6.

/117/ J.A. Rabo, J.N. Francis und L.F. Elek, Proc. 7.th Int. Cong. Catal. Tokyo, 198o.

/118/ P.L. Watson und G.L. Schrader, J.Mol.Catal. 9 (198o) 129.

/119/ H.P. Boehm. Dis Faraday Soc. 52 (1971) 264.

/12o/ R.M. Bowman und C.H. Bartholomew, App.Catal. 7 (1983) 179.

/121/ P. Meriaudeau, J.F. Dutel, M. Dufaux und C. Naccache. Metal-Support und Metal-Additive Effekts in Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1982, S. 95.

/122/ M.A. Vannice, J.Catal. 37 (1975) 462.

/123/ C.H. Bartholomew, R. P. Panell und J. Buttler, J.Catal. 65 (198o) 335.

/124/ D. Briggs, J. Dewing, A.G. Burden, R.B. Moyes und P.B. Wells, J.Catal. 65 (198o) 31.

/125/ F. Solymosi, I. Tombacz und M. Kocsis, J.Catal. 75 (1982) 78.

/126/ E. Kikuchi, H. Nomura, M. Matsumoto und Y. Morita, App. Catal. 7 (1983) 1.

/127/ C.K. Vance und C.H. Bartholomew, App.Catal. 7 (1983) 169.

/128/ J.G. Goodwin,Jr. und C. Naccache, App.Catal. 4 (1982) 145.

/129/ M. Ichikawa, Bull.Chem.Soc. Japan 51 (1978) 2273.

/13o/ M. Ichikawa, J.C.S.Chem.Comm. (1982) 566.

/131/ B. Biloen und W.M.H. Sachtler, Advan.Catal. 3o (1981) 165.

/132/ O. Toft Sørensen, "Nonstoichiometric Oxides", Academic Press, New York 1981.

/133/ S.C. Tripathi, S.C. Srivastava, R.P. Mani und A.K. Shrimal, Inorg.Chim.Acta 15 (1975) 249.

/134/ J. Lewis und B.F.G. Johson, Gazz.Chim.Ital. 1o9 (1979) 271.

L e b e n s l a u f

23.4.195o	geboren in Trujillo, Venezuela, Pedro S. Alizo, Nieves de Alizo, geb. Barrios
1956 - 1962	Volksschule Neptali Valera Hurtado
1962 - 1967	Gymnasium Madre Rafols und Gymnasium Luis Razzetti
1968 - 1974	Studium an der Universität Central de Venezuela, Fachrichtung Chemie
Juli 1973	Beginn der Diplomarbeit an der Universität Central de Venezuela bei Prof. Dr. S. Fontana, Prof. Dr. J.L. Calderon und Prof. Dr. E. Frauendorfer
Februar 1975	Instruktor-Dozent an der Ingenieurfakultät der Universität Central de Venezuela
Juli 1975	Assistentenprofessor an der Ingenieurfakultät der Universität Central de Venezuela
November 1979	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. H. Knözinger
Juli 1982	Anerkennungsprüfung der Abschlußprüfung in Venezuela